THÈSES

présentées à la

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE NANCY

pour l'obtention du grade de

DOCTEUR ÈS-SCIENCES APPLIQUÉES

par

J. C. BŒGLIN

Ingénieur Chimiste - Licencié ès-Sciences

1re THÈSE :

MÉCANISME DE LA FLOCULATION DES SUSPENSIONS COLLOÏDALES PAR LES HAUTS POLYMÈRES SYNTHÉTIQUES

Applications à la deshydratation des boues résiduaires

2e THÈSE : Propositions données par la Faculté

soutenues publiquement le 6 Juin 1969 devant la Commission d'Examen

MM. A. HEROLD . . . . . Président
NEEL . . . . . Examinateur
P. BLAZY . . . . . Examinateur
G. NOISETTE . . . . Invité

THÈSES

présentées à la

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE NANCY

pour l'obtention du grade de

DOCTEUR ÈS-SCIENCES APPLIQUÉES

par

J. C. BŒGLIN

Ingénieur Chimiste - Licencié ès-Sciences

1re THÈSE :

MÉCANISME DE LA FLOCULATION DES SUSPENSIONS COLLOÏDALES PAR LES HAUTS POLYMÈRES SYNTHÉTIQUES

Applications à la deshydratation des boues résiduaires

2e THÈSE : Propositions données par la Faculté

soutenues publiquement le 6 Juin 1969 devant la Commission d'Examen

MM. A. HEROLD . . . . . Président
NEEL . . . . . Examinateur
P. BLAZY . . . . . Examinateur
G. NOISETTE . . . . Invité

FACULTE des SCIENCES de l'UNIVERSITE de NANCY

Année Scolaire 1968-1969

Doyen :

M. AUBRY

Assesseur :

M. GAY

Doyens honoraires :

MM. CORNUBERT - DELSARTE - ROUBAULT

Professeurs honoraires :

MM. RAYBAUD - LAFFITE - LERAY - JULY - LAPORTE - EICHHORN - GODEMENT - DUBREUIL - L. SCHWARTZ - DIEUDONNE - DE MALLEMANN - LONGCHAMBON - LETORT - DODE - GAUTHIER - GOUDET - OLMER - CORNUBERT - CHAPELLE - GUERIN - WAHL.

Maîtres de conférence honoraires :

MM. LIENHART - PIERRET

Professeurs

MM.	DELSARTE	Analyse supérieure
	ROUBAULT	Géologie
	CAPELLE	Mécanique rationnelle
	VEILLET	Biologie animale
	BARRIOL	Chimie théorique
	BIZETTE	Physique
	GUILLIEN	Electronique
	CIBERT	Chimie physique
	LEGRAS	Mécanique rationnelle
	BOLFA	Minéralogie
	NICLAUSE	Chimie
	FAIVRE	Physique appliquée
	AUBRY	Chimie minérale
	COPPENS	Radiogéologie
	DUVAL	Chimie
	FRUHLING	Physique
	HILLY	Géologie
	LE GOFF	Génie Chimique
	SUHNER	Physique expérimentale
	CHAPON	Chimie biologique
	HEROLD	Chimie minérale industrielle
	SCHWARTZ	Exploitation minière
	*MALAPRADE	Chimie
MM.	MANGENOT	Botanique
	GAYET	Physiologie
	HADNI	Physique
	*BASTICK	Chimie
	DUCHAUFOUR	Pédologie
	GARNIER	Agronomie
	NEEL	Chimie organique industrielle
	BERNARD	Géologie appliquée
	*CHAMPIER	Physique
	*GAY	Chimie biologique
	STEPHAN	Zoologie
	*CONDE	Zoologie
	*WERNER	Botanique
	EYMARD	Calcul différentiel et intégral
	LEVISALLES	Chimie organique
Mme	HERVE	Méthodes math. de la physique
MM.	FELDEN	Physique
	GOSSE	Mécanique physique
	DAVOINE	Physique (E.N.S.M.I.M.)
	HORN	Physique 1er cycle
Mme	*LUMER	Mathématiques
	N...	Chimie biologique
	N...	Mécanique appliquée

* Professeur titulaire à titre personnel

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Maîtres de Conférences

Mme	BASTICK	Chimie P.C. Epinal
MM.	GUDEFIN	Physique
	ROCCI	Géologie
	VUILLAUME	Psychophysiologie
	FRENTZ	Biologie animale
	MARI	Chimie (I.S.I.N.)
	AUROUZE	Géologie
	DEVIOT	Physique du solide
	FLECHON	Physique P.C.
Mlle	HUET	Mathématiques C.B.G.
MM.	VIGNES	Métallurgie
	BALESDENT	Thermodynamique chimique appliquée (E.N.S.I.C.)
	BLAZY	Minéralogie appliquée (E.N.S.G.)
	JANOT	Physique P.C. Epinal
	JACQUIN	Pédologie et chimie agricoles
	MAINARD	Physique M.P.
	CACHAN	Entomologie appliquée (E.N.S.A.)
	MARTIN	Chimie P.C.
	PAULMIER	Mécanique expérimentale
	PROTAS	Minéralogie
	JOZEFOWICZ	Physico-chimie
	JURAIN	Géologie C.B.G.
	RIVAIL	Chimie appliquée (C.U.C.E.S.)
	VILLERMAUX	Génie chimique
	METCHE	Biochimie appliquée (Brasserie)
	PAIR	Mathématiques appliquées
	BAUMANN	Physique 1er cycle
	DURAND	Physique
	HUSSON	Physique (I.S.I.N.)
	N...	Mécanique des fluides (I.S.I.N.)
	N...	Mécanique (I.S.I.N.)
	N...	Probabilités et statistiques
	N...	Mathématiques
	N...	Mathématiques P.C.
	N...	Mathématiques C.B.G.
	N...	Physiologie animale
	N...	Mathématiques M.P.
	N...	Exploitation minière (E.N.S.M.I.M.)

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41551908_0005

- AVANT PROPOS -

Le présent travail de recherche a été effectué, dans le cadre d'un contrat avec la Délégation Générale à la Recherche Scientifique et Technique, dans le laboratoire de l'Institut de Recherches Hydrologiques, sous la direction de Monsieur G. NOISETTE (Directeur de l'I.R.H.) à qui nous exprimons notre reconnaissance.

Nous remercions vivement Monsieur A. HEROLD, Professeur de Chimie Minérale Industrielle à la Faculté des Sciences et à l'E.N.S.I.C., pour l'intérêt avec lequel il a suivi le déroulement de nos recherches.

Que Messieurs NEEL, Professeur de Chimie Organique Industrielle à la Faculté des Sciences de NANCY, P. BLAZY, Professeur de Minéralogie Appliquée, Directeur Adjoint de l'E.N.S.G.A.P.M., reçoivent pour les conseils et les remarques qu'ils ont bien voulu nous prodiguer, l'expression de notre profonde gratitude.

Toute recherche nécessite un esprit d'équipe ; c'est pourquoi nous sommes reconnaissants à l'ensemble du personnel de l'I.R.H., et nous nous plaisons à associer plus particulièrement à ce travail, Messieurs M. CASSEBRAS (Technicien Chimiste) et GASSER dont la collaboration efficace nous a permis de mener à bien cette étude.

= TABLE DES MATIERES =

Introduction 1

CHAPITRE I -

Les polyélectrolytes et hauts polymères synthétiques - (Constitution chimique et évolution dans leur emploi comme agents de floculation) 3

ETUDE THEORIQUE : Mécanisme de la floculation par les hauts polymères 9

CHAPITRE II -

Floculation de suspension hydrophobes de quartz micronisé 11

Mode d'action des polyélectrolytes cationiques vis-à-vis du quartz 22

Etude des diverses variables affectant le processus de floculation 26

CHAPITRE III -

Floculation des suspensions argileuses (type Kaolin) 32

Etude du mécanisme d'action des polymères non ioniques 45

Etude des propriétés rhéologiques des solutions polymériques 51

Mode d'action des polymères anioniques 55

CHAPITRE IV -

Floculation de mélanges hétérogènes de particules strictement hydrophobes 67

Comportement en sédimentation et filtration 68-70

CHAPITRE V -

Floculation des particules hydrophiles et des mélanges hétérogènes de particules minérales et organiques 73

Etude quantitative du comportement en sédimentation et filtration :

- des suspensions d'hydrates de carbone ..... [illegible]
- des mélanges hétérogènes conditionnés aux polymères synthétiques 81

Mise en évidence du facteur protecteur exercé par certains colloïdes hydrophiles 93

CONCLUSION de la PARTIE THEORIQUE 95

APPLICATIONS PRATIQUES :

Amélioration des procédés classiques de déshydratation des boues résiduaires par conditionnement aux polyélectrolytes 98

CHAPITRE VI -

Filtration sous vide de boues minérales hydrophobes préalablement conditionnées :

a) Boue d'hydroxyde de fer (SOLLAC) 102

b) Boue de lavoir à charbon 105

Filtration sous vide de boues minérales hydrophiles conditionnées aux polymères synthétiques :

a) Boues issues d'eaux résiduaires traitées de décaperie et sulfaterie 108

b) Boues provenant d'eaux résiduaires d'une usine chimique pharmaceutique 111

CHAPITRE VII -

Problèmes de déshydratation des boues d'égouts de stations d'épuration par filtration 113

Filtration sous vide des boues digérées de stations d'épuration conditionnées aux polyélectrolytes 115

Filtration sous vide des boues fraîches et primaires conditionnées 129

CHAPITRE VIII -

Déshydratation des boues d'égouts par centrifugation 138

Centrifugation de boues digérées, fraîches et primaires de stations, préalablement conditionnées aux polyélectrolytes 144

Comparaison des performances obtenues par l'utilisation des deux techniques de déshumidification 165

CONCLUSION GENERALE 169

Bibliographie 175

= I N T R O D U C T I O N =

Les boues résiduaires étant des suspensions concentrées de particules solides de taille variable, présentent les propriétés physico-chimiques des systèmes colloïdaux.

L'état de division de la phase solide dispersée est tel que les phénomènes superficiels jouent un rôle prépondérant dans la stabilité de ces systèmes.

La séparation des boues en une phase solide et une phase liquide, nécessite la destruction de l'état colloïdal par l'agglomération mutuelle des particules : c'est le processus de floculation.

L'étude et la compréhension des processus de coagulation et de floculation sont d'une importance considérable dans le domaine de l'épuration des eaux résiduaires et dans le traitement des boues résiduaires.

Les études effectuées précédemment ont montré l'importance de l'amélioration des divers traitements de déshydratation que permet une floculation préalable par les polymères organiques synthétiques.

Tout progrès dans l'application et le rendement des polyélectrolytes ne peut résulter que d'une meilleure connaissance scientifique de leur mécanisme d'action, et de la mise en évidence des paramètres significatifs qui interviennent.

C'est ce qui fait l'objectif du contrat de recherches du V° Plan (N° 67.00.745.00.212.75.01), dont le but est de :

a) Faire l'étude du mécanisme d'action des hauts polymères et polyélectrolytes, afin de préciser les conditions d'application de ces produits ;

b) Mettre au point des méthodes d'étude adaptables aux boues résiduaires, afin de pouvoir effectuer le choix du polyélectrolyte le plus efficace ;

c) Appliquer les résultats acquis à l'aide de ces méthodes, aux traitements effectifs des boues. Ces résultats devront permettre une utilisation plus rationnelle de ces produits de synthèse, et dans une certaine mesure, de déterminer pour chaque type de boue le traitement qui, techniquement et économiquement, est le plus intéressant.

L'ensemble de nos travaux sera exposé en deux grandes parties bien distinctes, qui seront précédées d'un bref chapitre sur les additifs floculants que nous utiliserons au cours de nos essais, à savoir, les polyélectrolytes et polymères organiques de synthèse.

La première partie, -la plus longue-, sera constituée par l'étude théorique du mode d'action des hauts polymères organiques vis-à-vis des suspensions colloïdales synthétiques dont les caractéristiques physico-chimiques sont bien déterminées.

Les systèmes colloïdaux étant classiquement subdivisés, dans la littérature scientifique, en systèmes hydrophobes, d'origine surtout minérale, et hydrophiles (d'origine organique), suivant leur plus ou moins grande affinité avec le liquide de dispersion ; nos premiers efforts porteront d'abord sur la floculation de suspensions hydrophobes homogènes simples (quartz micronisé ; argile du type Kaolin), puis plus complexes (minerai de fer siliceux).

Dans un deuxième stade, nous étudierons la floculation de systèmes hydrophiles simples (type hydrate de carbone), puis de systèmes hétérogènes plus compliqués (mélanges de minerai de fer, d'hydrate de carbone en proportions variées), renfermant plus ou moins tous les constituants principaux des boues résiduaires.

La seconde partie des travaux est consacrée à l'étude de problèmes industriels bien précis, en mettant à profit les résultats théoriques antérieurs qui devront, dans une certaine mesure, nous permettre de déterminer le traitement de floculation qui paraît techniquement le plus valable.

L'étude pratique nous amènera à considérer deux types de problèmes :

1°) La déshydratation des boues résiduaires de stations d'épuration (boues primaires, fraîches, digérées, et activées). Nous chercherons à voir dans quelle mesure un traitement de floculation préalable est susceptible d'améliorer les procédés classiques de déshydratation des boues, en particulier en filtration ou centrifugation.

Nous utiliserons, lorsque cela s'avérera indispensable, une installation pilote (filtre rotatif sous vide pilote, centrifugeuse GUINARD).

2°) Le problème de l'Eau en tant que facteur économique, cela essentiellement dans l'industrie sidérurgique qui est l'un des plus grands consommateurs de cette matière première irremplaçable dans la plupart des traitements des minerais.

Le traitement de ces eaux industrielles par un processus de floculation, en vue de la clarification de cette eau pouvant ensuite être réutilisée par recyclage, est devenu de nos jours un problème technologique et économique important.

N.B. - Devant la complexité des processus de floculation, il nous a semblé nécessaire d'examiner l'influence du conditionnement sur des types de boues de nature très diverses, ce qui explique l'importance de cette partie théorique.

= LES POLYELECTROLYTES =

EVOLUTION dans l'EMPLOI des AGENTS de FLOCULATION

L'idée directrice fondamentale, et commune à la plupart des procédés de traitement et d'épuration des eaux résiduaires, réside dans la séparation des phases solide et liquide.

Cet objectif a un double but :

a) Eliminer de l'eau résiduaire les particules en suspension, afin d'épurer ou clarifier cette eau avant rejet ou réutilisation ultérieure,

b) Déshydrater les boues résiduaires obtenues, par des méthodes pratiques posant un minimum de problèmes de manutention, en vue de leur élimination, ou éventuellement de leur valorisation.

Les eaux et les boues résiduaires sont assimilables à des systèmes colloïdaux plus ou moins concentrés, souvent complexes, renfermant en suspension des particules de tailles diverses, dans des proportions très variables.

Les particules grossières, par suite de leur densité, décantent sans difficulté, suivant la loi de STOKES ; les colloïdes, par contre, ont un comportement largement déterminé par la nature de leurs propriétés de surface, et ils peuvent, par suite, rester en suspension.

L'élimination de ces impuretés colloïdales non décantables nécessite l'intervention du processus de coagulation ou floculation, qui a pour but de détruire l'état colloïdal par agglomération mutuelle des particules, cela à l'aide d'agents de clarification.

On utilise depuis fort longtemps des traitements préalables de floculation, afin d'augmenter le taux de sédimentation des particules colloïdales des eaux résiduaires, et de permettre ensuite d'améliorer de façon notable les traitements classiques de déshydratation des boues obtenues, en particulier les filtrations sous vide et sous pression, et la centrifugation.

L'étude et la compréhension du processus de coagulation, par des agents tels que les sels minéraux, datent des dernières années du siècle dernier (travaux de LINDER et PINCTON (2)). C'est aussi à cette époque qu'ont été établies les lois de floculation par les sels minéraux, montrant que l'action coagulante d'un sel est fonction de la valence de l'ion qui porte une charge opposée à celle de la particule ; la floculation s'effectuant d'autant mieux que cette valence est plus élevée (théorie de SCHULZE-HARDY (4) (6)).

Cette théorie explique en partie pourquoi les sels de fer et d'alumine ont été à l'époque, et continuent à être largement utilisés dans tous les traitements de coagulation d'eaux usées.

Mais ces agents coagulants, par suite de l'hydrolyse, présentent cependant le gros inconvénient de modifier, à forte dose, les caractéristiques physico-chimiques du liquide dispersif (pH, conductivité), ce qui est défavorable à une réutilisation de l'eau.

C'est pour ces raisons que l'on a tenté d'employer, lors de ces traitements, des polymères naturels, soit isolément, soit en combinaison avec des sels minéraux tels que l'alun, le chlorure ferrique, etc.

Des études effectuées avec des polymères naturels comme la fécule de pomme de terre, les dérivés cellulosiques, les alginates, les dextrines, la gélatine, et leurs combinaisons respectives avec des sels de calcium, d'aluminium, de fer ou de chrome, n'ont pas donné des résultats spécialement encourageants ; leur efficacité restant limitée dans de nombreux cas.

En effet, ces réactifs polymériques, formés de l'association de molécules de glucose ou d'acides aminés, ne remplissent pas pleinement leur rôle. Ils donnent lieu à des sédiments gélatineux, ce qui est très gênant.

La solubilisation de ces substances dans l'eau pose en outre des problèmes délicats ; elle peut en effet être suivie d'une dissociation hydrolytique, en milieu H^+ ou OH^-, de la macromolécule en fragments plus courts ne participant pas à la réaction et restant dans l'eau, ce qui peut occasionner, par enrichissement de l'eau des circuits, de graves perturbations.

Dans ces conditions, il était impossible de ne pas songer à améliorer ces substances polymériques naturelles au point de vue chimique ; on s'est donc lancé dans la fabrication de polymères de synthèse qui auraient une action analogue. Ces derniers sont de masse moléculaire élevée, solubles dans l'eau, et par suite utilisables comme coagulants.

Cette évolution remonte à présent à une dizaine d'années, et émane principalement des Etats-Unis, où certaines firmes, telles Industrial Tape Corp., Monsanto, Cyanamid et Dow, ont commencé la fabrication de nombreux polymères organiques de synthèse, solubles dans l'eau, nommés polyélectrolytes.

Ces derniers ont permis d'atteindre des performances remarquables, mais leur emploi est encore limité par suite de considérations purement économiques.

Ce sont des macromolécules à longues chaînes, obtenues par association de monomères simples, possédant certains caractères d'électrolytes simples, comme des charges électriques ou des groupements ionisables.

Ces polymères diffèrent, par la nature chimique des monomères de base, mais la plupart dérivent de composés vinyliques pouvant comporter cependant des groupements ioniques divers.

Suivant le caractère ionique de ces groupements actifs, on pourra distinguer :

1. LES POLYMERES ORGANIQUES NON IONIQUES :

Ce sont presque exclusivement des polyacrylamides préparés par polymérisation de l'acrylamide sous l'action de catalyseurs d'oxydo-réduction, ou d'initiateurs de chaînes (peroxyde de benzoyle, persulfate d'ammonium, etc) :

Les produits sont différents selon leur degré de polymérisation, et peuvent couvrir une gamme de masse molaire comprise entre 1 et 15 millions, suivant l'emploi plus ou moins judicieux des initiateurs radicalaires de polymérisation.

Les floculants que nous utiliserons lors de nos essais auront des poids moléculaires définis, déterminés par une technique macromoléculaire bien connue : la diffusion de lumière. Ce seront des polymères synthétisés dans notre laboratoire, ou bien certains réactifs non ionogènes commerciaux, connus sous le nom de "Praestol" (2800 - 3000), "Superfloc" (16, 20, 84), qui nous ont été obligeamment fournis par certaines firmes industrielles, telles BAYER, CYANAMID, etc.

Il existe d'autres polymères non ionogènes, mais leur action est beaucoup moins efficace ; nous citerons pour mémoire les alcools polyvinyliques et les oxydes de polyéthylène.

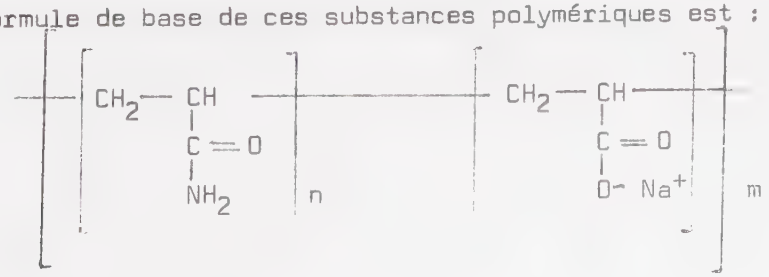
2. LES POLYELECTROLYTES ANIONIQUES :

Ce sont des macromolécules de masses molaires élevées (de l'ordre de quelques millions), portant des groupements actifs chargés négativement, qui sont dans la plupart des cas des groupes acides carboxyliques ou sulfoniques.

Suivant la nature chimique du monomère de base, nous citerons :

a) Les polyacrylamides partiellement hydrolysées ou copolymères acrylate-acrylamide, préparés par hydrolyse partielle de la polyacrylamide par la soude caustique, ou par copolymérisation de deux monomères, à savoir, l'acrylamide et l'acrylate de sodium, dans les proportions bien définies.

La formule de base de ces substances polymériques est :

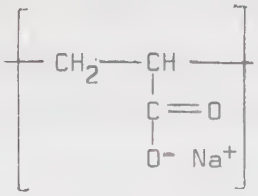


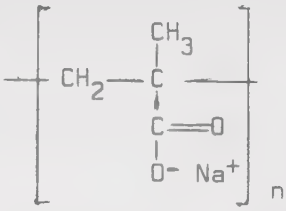
Dans le commerce, on trouve une gamme très étendue de ces produits, qui diffèrent seulement par un paramètre très important : le degré d'ionicité de la chaîne macromoléculaire (% de groupements actifs chargés électriquement se trouvant le long des chaînes des polymères), et parfois par leur masse molaire.

Nous utiliserons des échantillons définis (masse moléculaire et degré d'ionicité connus), fabriqués dans notre laboratoire à partir de polyacrylamides, ou fournis par certaines maisons (produits BAYER, B.A.S.F., DOW).

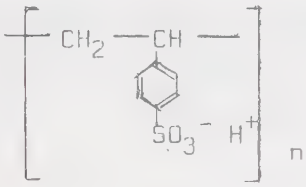
b) Les acides polyacryliques, les polyacrylates ou polyméthacrylates obtenus en général par hydrolyse totale des polyacrylamides, ou alors par polymérisation à partir du monomère de base.

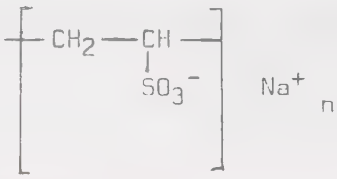
Ce sont des macromolécules dont les chaînes ne portent que des groupements actifs chargés négativement ; leur pouvoir d'agrégation ou de floculation est beaucoup moins important que pour les précédents. Ils répondent à la formule de base suivante :





c) Les acides polystyrène sulfoniques et les acides polyvinysulfoniques :





Ces additifs polymériques sont peu répandus.

3. <u>LES POLYELECTROLYTES CATIONIQUES</u> :

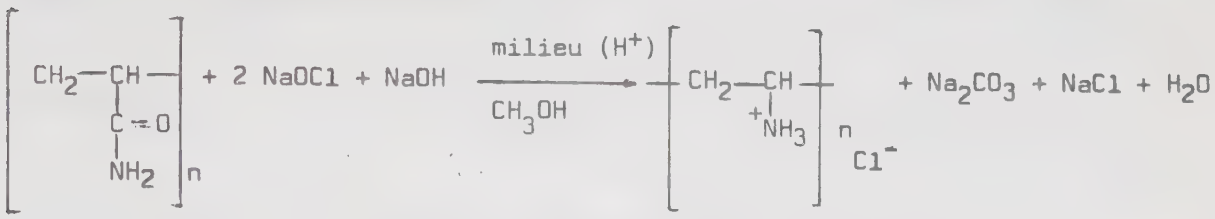
Ce sont des macromolécules portant sur leurs chaînes une charge électrique positive, due à la présence de groupements amine, imine ou ammonium IV.

a) <u>Les polyéthylèneimines</u>, résultant de la polymérisation de l'éthylèneimine (corps fortement instable). La formule ionisée est du type suivant :

Les agents de clarification utilisés sont :

- Une polyéthylèneimine de laboratoire (BASF), M = 200 à 250 000
- Un échantillon commercial (DOW) "Purifloc" C_{32}, M = 150 000

b) Les polyvinylamines, préparées par dégradation de HOFMANN des polyacrylamides sous l'action de l'hypochlorite de sodium en milieu alcalin : la précipitation du polymère s'effectue par neutralisation du produit de la réaction par HCl concentré en milieu CH_3OH (méthanol)

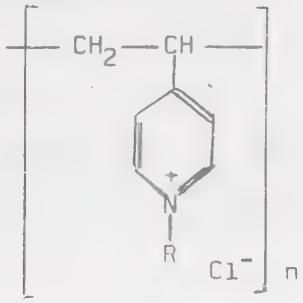


Nous avons synthétisé de ces produits au laboratoire, mais nous utiliserons surtout deux produits commerciaux très actifs :

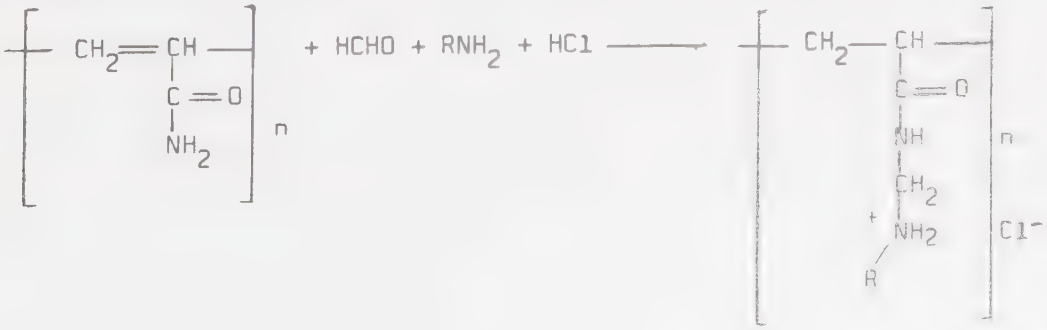
- Un floculant DOW "Purifloc" C_{31}, et
- Un polymère ROHM & HAAS "Primafloc" C_7, M = environ 1 Million.

Ces deux substances polymériques sont en général les plus connues et les plus employées ; mais il existe d'autres floculants cationiques comme :

c) Les polyvinylpyridines, utilisées le plus souvent sous forme de sels quaternaires du type pyridinium :



d) D'autres polymères cationiques, plus complexes, peuvent être fabriqués par synthèse, notamment lors d'une réaction de MANNICH, au cours de laquelle on fait réagir la polyacrylamide sur le formol et une amine I :

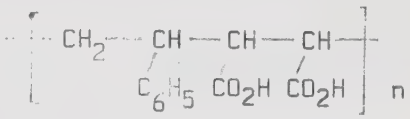


e) Autres réactifs macromoléculaires : les Copolymères.

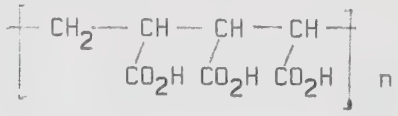
Des macromolécules de synthèse, résultant de la polymérisation de deux monomères de base différents (d'où le nom de copolymères), ont également été élaborées. Ces produits sont cependant beaucoup moins courants sur le marché actuel.

Nous citerons cependant les copolymères suivants :

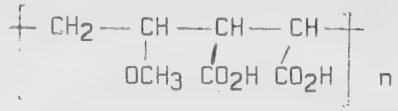
- Copolymère styrène-acide maléique,



- Copolymère acide acrylique-acide maléique,



- Copolymère éther vinylméthylique-acide maléique,



Les divers réactifs macromoléculaires, vendus dans le commerce sous des noms différents suivant la firme qui les produit, se sont révélés d'une efficacité remarquable dans le traitement des boues industrielles ; mais leur utilisation ne s'effectue pas en général d'une façon rationnelle, car la connaissance de leur mécanisme d'action reste bien souvent incomplète.

L'objectif de nos travaux repose donc sur l'établissement de bases scientifiques solides, permettant de mieux saisir les processus de coagulation et de floculation par ces agents de clarification, ce qui a nécessité la mise au point de méthodes de laboratoire reproductibles, permettant de comparer et d'évaluer l'efficacité de ces réactifs divers, et l'emploi de suspensions et de polyélectrolytes de caractéristiques définies.

L'ensemble des résultats obtenus doit nous permettre, dans une certaine mesure, de déterminer pour chaque type de boue, le traitement qui est, techniquement et économiquement, le plus intéressant, ce qui est pour le technologue le but cherché.

D'autre part, la mise au point de méthodes de mesure, capables de vérifier de façon impartiale la capacité d'agrégation des divers additifs, constitue pour le fabricant de polymères, un guide sur lequel il peut se baser pour améliorer ces produits.

PHENOMENES de FLOCULATION par les POLYELECTROLYTES et les POLYMERES ORGANIQUES

-:-:-:-

Introduction

L'étude et la compréhension des processus de coagulation et de floculation sont d'une importance considérable dans le domaine de l'épuration des eaux et des boues résiduaires.

Durant ces dernières années, de nombreux articles ont été publiés sur la coagulation des solides en suspension, ainsi que sur les divers facteurs impliqués dans la déstabilisation des systèmes colloïdaux (BLACK (8), RIDDICK (7)). Nous rappellerons brièvement que les particules colloïdales d'un système en suspension sont soumises à deux groupes de forces opposées, produisant les unes la déstabilisation ou floculation, et les autres, la stabilisation ou dispersion.

Les facteurs qui contribuent à la déstabilisation sont le mouvement brownien et des forces à courte portée, telles que celles de LONDON-van der WAALS.

Les différents paramètres provoquant la stabilisation sont de trois types :

a) Les forces électrostatiques de répulsion interparticulaires,

b) L'hydratation des particules agissant à faible distance,

c) L'action protectrice exercée par certains colloïdes organiques.

Les forces d'origine électrostatique stabilisent surtout les systèmes hydrophobes (particules minérales généralement) ; les systèmes hydrophiles (particules organiques) sont maintenus à l'état de dispersion, tant par répulsion électrostatique que par des facteurs comme l'hydratation, l'action protectrice de certaines particules adsorbées.

Le processus de coagulation semble donc être le résultat de deux réactions différentes et indépendantes :

1°) Un phénomène de déstabilisation, qui transforme une dispersion stable en une suspension instable pouvant être coagulée. Il s'effectue le plus souvent par l'intermédiaire de réactifs chimiques qui, ou bien diminuent fortement les facteurs de stabilisation, et notamment les forces répulsives des particules, ou bien constituent des "ponts" entre les colloïdes par suite d'un mécanisme d'adsorption que nous étudierons en détail.

2°) Les particules en suspension possédant alors une énergie cinétique supérieure à celle qui est nécessaire pour vaincre les forces électriques de répulsion, l'adhésion des colloïdes s'effectue par suite d'une série de collisions biparticulaires successives, faisant intervenir un processus mécanique (agitation douce) qui amène les particules colloïdes en contact réciproque, et par suite amorce l'agglomération.

Cependant, malgré l'emploi de plus en plus répandu de ce phénomène de coagulation, on est loin d'avoir encore une connaissance complète de tous les facteurs qui influent sur l'efficacité de ce processus.

Des variables extrêmement diverses et complexes interviennent en effet dans la formation des flocons : le type de coagulant, la dose employée, l'alcalinité des constituants ioniques du liquide de suspension, la nature, la grosseur, la forme, l'hydratation et la charge des particules colloïdales en suspension.

Nos travaux porteront d'abord sur la coagulation, ou floculation de dispersions colloïdales hydrophobes, dont le degré de dispersion semble dépendre fortement de la charge de surface des particules solides ; puis nous étudierons le processus de floculation de suspensions hydrophiles simples, où intervient, en plus, la solvatation du milieu dispersé ; et enfin, la floculation de systèmes hétérogènes (mélanges, en proportions variables, de particules minérales et organiques).

-:-:-:-

FLOCULATION des PARTICULES HYDROPHOBES

-:-:-:-

Les systèmes colloïdaux que nous utiliserons, au cours de nos essais de laboratoire, sont formés par les principaux constituants minéraux des eaux et des boues résiduaires.

Nos études porteront successivement sur la floculation :

- de suspensions homogènes simples, de nature chimique déterminée, à savoir : une dispersion de quartz micronisé, et
- d'un système colloïdal argileux (type Kaolinite) ;
- puis enfin nous verrons quel est le comportement d'une suspension déjà plus complexe, car hétérogène (minerai de fer siliceux), lors de la coagulation par des polyélectrolytes.

Pour chaque type de dispersion, nous utiliserons une méthode adaptée, qui a été conçue afin de pouvoir expliquer un point déterminé du mécanisme d'action de ces polyélectrolytes.

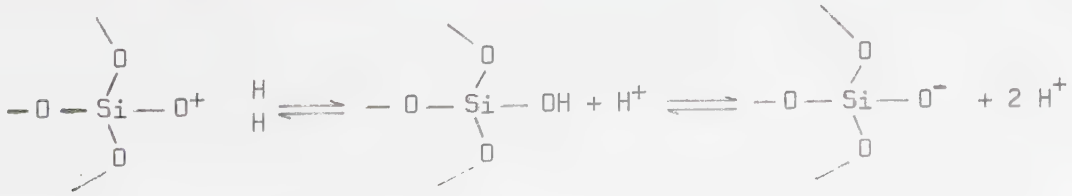
Les additifs macromoléculaires employés sont ceux que nous avons décrits brièvement au 1er chapitre.

FLOCULATION de SUSPENSIONS de QUARTZ MICRONISE
ETUDE du MODE d'ACTION des
POLYELECTROLYTES CATIONIQUES VIS-à-VIS du QUARTZ

I. - Caractéristiques physico-chimiques de la suspension de quartz utilisée - Nature des additifs floculants employés.

Les suspensions colloïdales de quartz sont constituées par des particules de forme subsphérique, très électro-négatives. Les études faites sur la silice amorphe et le quartz par CARMAN, ILER et FUERSTENAU (21, 22, 23), ont permis de montrer que les ions H^+ et OH^- sont à l'origine de la charge de surface de ces espèces cristallographiques.

Qualitativement, le mécanisme d'établissement de la charge de surface consiste en une hydratation de la surface antérieure ou contemporaine à l'immersion, suivie d'une dissociation des hydroxydes après l'immersion. On peut schématiquement représenter le mécanisme de la réaction électrochimique à l'inter-face solide-liquide :



Selon ILER, l'hydratation de surface résulte de la formation d'un groupe hydroxyle par atome de silice de surface, les trois autres valences de cet atome sont saturées par des atomes d'oxygène, et la coordination tétraédrique est alors préservée. Le transfert des charges de l'interface solide-liquide est défini par l'équilibre entre les ions H^+ et OH^- de la solution, et les ions Si^{4+} et $O^=$ du réseau cristallin.

La suspension colloïdale de quartz micronisé que nous utilisons au cours de nos essais présente les caractéristiques physico-chimiques suivantes :

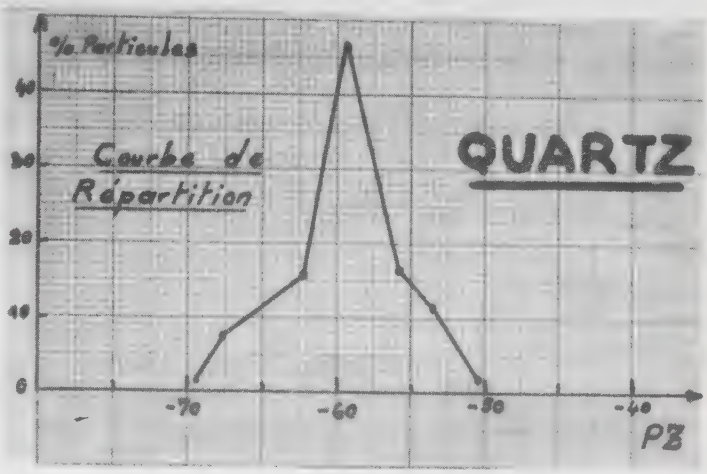
Propriétés physiques des particules :

Densité moyenne des particules = 2,6

Concentration (total des matières en suspension) = 10 g/l.

Granulométrie des particules = 2 µ

Potentiel zêta médian caractérisant la charge de surface = - 58 mV à pH = 5,5 (déterminé à partir d'une courbe de répartition, fig. ci-contre).



Propriétés physiques du liquide de suspension :

Solution aqueuse standard de KCl 10^{-3} N.

pH = 5,5

Résistivité à 20° = 6810 ohms.cm

Les additifs sont des polymères synthétiques chargés positivement, que nous classerons en deux catégories suivant la nature chimique de leurs monomères de base :

- les polyéthylèneimines (utilisation de 2 échantillons de laboratoire fournis par la B.A.S.F. (M = 250.000) et par DOW Chemical),
- les polyvinylamines (utilisation de 2 produits commerciaux, "Primafloc C_7" (ROHM & HAAS), masse molaire 1 M, ionicité 30 %, et "Purifloc C_{31}" (DOW).

II. Méthodes d'évaluation de l'efficacité floculante des polyélectrolytes.

Le premier problème, dans l'étude du processus de floculation au laboratoire, a été d'établir des méthodes reproductibles permettant de comparer et d'évaluer la capacité d'agrégation des divers réactifs.

La méthode du Jar-Test, qui reproduit le processus de coagulation à grande échelle, constitue depuis longtemps le test de laboratoire le plus courant pour le choix du polymère le plus actif et de sa dose optimale. Les résultats de ce test peuvent s'évaluer de diverses façons, par l'établissement d'une corrélation avec les conditions optimales de coagulation : temps nécessaire pour l'apparition des premiers flocs, examen visuel de la grosseur du flocon, taux de sédimentation, mesure visuelle ou photoélectrique de la limpidité du liquide surnageant.

Cette méthode traditionnelle, au demeurant très utile, car rapide, dans la pratique industrielle pour donner un ordre de grandeur de la dose de floculant nécessaire à la clarification, ne constitue pas, en fait, un guide très sûr pour évaluer l'efficacité floculante ; elle semble comporter deux limitations, qui sont : le caractère subjectif de l'appréciation du floc, et la difficulté de reproduire les conditions dans le traitement de l'eau à la station.

La normalisation du Jar-Test n'a en outre jamais été effectuée, ce qui explique les résultats contradictoires obtenus souvent par des opérateurs différents de laboratoires divers. Les causes de non conformité des essais peuvent être l'utilisation de récipients de dimensions et de formes non identiques, ou l'emploi d'une vitesse et d'une durée d'agitation non équivalentes de la pulpe...

Depuis quelques années, une nouvelle technique instrumentale de laboratoire, impliquant la mesure de la vitesse électrophorétique et, par suite, du potentiel zêta, permet de déterminer et de contrôler beaucoup plus rigoureusement les doses optimales de coagulants, et semble apporter une solution satisfaisante au problème de floculation.

1 Théorie cinétique de la double couche ionique - Notion de Potentiel Zêta.

L'interprétation théorique des effets électrocinétiques et de la notion de potentiel zêta a conduit de nombreux investigateurs a émettre l'hypothèse de l'existence d'une double couche ionique à l'interface solide-liquide.

L'étude de la quantité d'ions adsorbés au voisinage de la particule immergée, de leur répartition, de la structure de la couche adsorbée, constitue en fait l'étude cinétique de la double couche ionique qui a été effectuée par HELMHOLTZ (1879) et modifiée successivement par GOUY et CHAPMAN (1913-1917), puis enfin par O. STERN (1924) et GRAHAME (1947).

Nous nous contenterons ici de rappeler brièvement les différentes théories relatives à cette étude cinétique.

HELMHOLTZ assimila la double couche ionique à un condensateur moléculaire dont les plateaux séparés d'une distance d voisine du diamètre ionique, sont portés à une différence de potentiel ψ_0 .

La charge totale de la solution est égale mais de signe opposé à la charge électrique σ_0 , et répartie dans un plan situé à la distance d de la surface. (voir figure 1 page 17).

GOUY et CHAPMAN ont modifié quelque peu ce concept assez simpliste. en considérant que la seconde armature du condensateur d'Helmholtz ne pouvait être -par suite de l'agitation thermique- considérée comme un plan, mais comme une couche diffuse où interviennent des ions positifs et négatifs avec une prédominance d'ions de signe opposé à la charge de surface ; la densité de la charge globale diminuant avec la distance par rapport à l'interface. (voir figure 2 p 17).

Cependant si leur théorie avait l'avantage de montrer que dans la couche diffuse, le potentiel variait de façon exponentielle en fonction de la distance à la surface, elle ne tenait compte uniquement que des forces électriques s'exerçant sur la particule chargée soumise à un champ électrique, et négligeait la taille et l'affinité des ions pour la surface, c'est-à-dire les forces d'adsorption.

O. STERN (1924) mit alors au point la théorie de la couche compacte de la double couche ionique qui repose sur les hypothèses suivantes :

a) La charge superficielle σ_0 est répartie de façon homogène sur la surface, son potentiel est ψ_0

b) La charge de la solution est répartie :

- dans un plan parallèle à la surface ou plan intérieur d'Helmholtz situé à une distance r de l'interface (r étant le rayon de l'ion désolvaté).

C'est la couche compacte de Stern de la double couche ionique à laquelle correspond une charge σ_s et un potentiel ψ_s qui est le lieu géométrique des ions adsorbés par liaisons covalentes ou électrostatiques et désolvatés.

- dans ce que l'on nomme la couche extérieure d'Helmholtz ou couche diffuse de Gouy située à une distance d de l'interface (d étant le rayon de l'ion solvaté), à laquelle correspond une charge σ_d et un potentiel ψ_d qui est le lieu géométrique des ions adsorbés et solvatés.

c) La charge au sein de la solution est nulle d'où la relation :

$$\sigma_0 = \sigma_s + \sigma_d$$ (voir fig. 3 page 17)

Si par un processus quelconque l'on déplace la phase solide par rapport à la phase liquide ou inversement, la couche moléculaire directement au contact de la surface solide (couche stationnaire de Stern) s'y maintiendra en y adhérant fortement, tandis que la couche diffuse sera mobile avec une répartition des ions s'effectuant de façon continue, cela par exemple sous l'action d'un champ électrique.

On a nommé par définition potentiel zêta de Freundlich ou potentiel électrocinétique, le potentiel du plan séparant la couche fixe par rapport à la couche mobile, cela par opposition au potentiel thermodynamique ψ_0 variant à force ionique constante, en fonction de l'activité des ions en solution qui sont à l'origine de la charge de surface, (voir fig. 4 page 17). Ce potentiel est calculable par la formule de Nernst, et égal dans le cas des silicates à :

$$\psi_0 = \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{H^+}}{a_{H^+_0}}$$

$a_{H^+_0}$ représentant l'activité des ions hydrogènes au point de charge nulle.

Dans le cadre de la théorie de GRAHAME qui proposa une extension du modèle de O. Stern, la structure de la double couche est très peu différente de celle que nous venons d'exposer.

Au-delà de la couche d'ions responsable de la charge sur la particule déterminant ψ_o, s'étend la couche diffuse dont le potentiel ψ_d est assimilé par hypothèse au potentiel de Freundlich, et représente le potentiel du plan interne de la couche diffuse (graphique 5 page 18).

Suivant les conditions d'expérimentation, la structure de la double couche présentera les aspects suivants :

a) En l'absence d'adsorption spécifique : deux cas bien distincts sont à considérer :

- en présence de la variation de la concentration des ions en solution, cela à force ionique constante : le potentiel ψ_o sera fonction de l'activité des ions :

  $\sigma_s = 0 \qquad \sigma_o = -\sigma_d$ (fig. 6).

- en présence de la variation de la force ionique de la solution, modulée par un électrolyte indifférent type KCl ou NaCl ne modifiant pas le signe du potentiel zêta, la concentration des ions en solution étant constante :

  $\psi_o = C^{te} \qquad \sigma_s = 0$
  $\sigma_o = -\sigma_d$ (voir fig. 7 page 13).

b) S'il y a adsorption spécifique d'anions ou de cations, la concentration des ions en solution reste constante :

$$\psi_o = C^{te}$$
$$\sigma_o = \sigma_s + \sigma_d$$

Le système est représenté par le graphique 8, page 18 .

Les techniques électrocinétiques (nous utiliserons le phénomène d'électrophorèse) permettent de déterminer le point isoélectrique, ou point de charge nulle, et de mesurer le potentiel zêta ζ (en mv).

L'expérience a montré que dans le cas de solutions diluées de force ionique entre 10^{-3} et 10^{-4}, $\zeta \propto \psi_d$; par contre, pour des solutions concentrées, $\zeta < \psi_d$.

Le potentiel zêta, dans le cas de particules de quartz en suspension, est fortement électronégatif (ζ = - 58 mv à pH = 5,5) et peut être considéré à ce titre, comme l'un des paramètres fondamentaux intervenant dans le mécanisme de floculation de ces dispersions.

C'est en effet l'inter-action des doubles couches chargées électriquement qui empêche les particules contiguës de se rassembler en agrégats, tandis qu'elles ont tendance à se rapprocher les unes des autres par suite du mouvement brownien, et de procédés physiques, tels une agitation douce, par une suite de collisions biparticulaires successives.

La mesure du potentiel zêta, directement proportionnel à la mobilité électrophorétique des particules soumises à un champ électrique, est donc un moyen extrêmement efficace pour rendre compte des forces de répulsion qui empêchent la coagulation des particules ; son contrôle aura par suite une importance capitale dans le traitement de floculation de toute dispersion colloïdale.

L'agglomération ou coagulation optimale s'obtiendra, théoriquement, lorqu'on atteint le point de potentiel zêta nul, c'est-à-dire lorsqu'après l'adjonction de floculants cationiques divers, la charge superficielle, et par suite la force répulsive interparticulaire, se trouvent diminuées, ce qui en général s'accompagne d'une très forte diminution de la mobilité des particules.

2. Technique expérimentale de mesure du potentiel zêta. (utilisée déjà lors du thème de recherche du IVè Plan à l'I.R.H. par M. F. COLIN).

a) Appareillage et principe de mesure du potentiel zêta.

Il existe plusieurs dispositifs pour mesurer le potentiel zêta. Nous utiliserons l'appareil mis au point par RIDDICK (6, 7), existant depuis plusieurs années dans le commerce sous le nom de Zeta-Meter.

Cet instrument se compose d'un bloc d'alimentation compact (muni d'un inverseur de polarité, d'un voltmètre, d'un ampèremètre) ; destiné à constituer une source de courant continu fournissant avec exactitude et précision des tensions stabilisées et réglables de 0 à 300 v. ;

- d'une cellule d'électrophorèse en plexiglass, comportant deux électrodes en platine iridié ou en molybdène, immergées dans deux réservoirs en communication avec un tube de diamètre et de longueur spécifiques. Cette cellule est éclairée par un faisceau lumineux d'intensité réglable issu d'un illuminateur, et se réfléchissant sur un support en verre ;

- d'un microscope stéréoscopique spécialement équipé d'un micromètre WHIPPLER, permettant de visualiser la vitesse de déplacement des particules dans un champ électrique créé par une différence de potentiel appliquée aux bornes de la cellule.

Une fraction diluée de la suspension de quartz est placée dans la cellule d'électrophorèse, disposée sous le microscope. Par application d'un voltage connu aux bornes des électrodes, on provoque le mouvement des colloïdes de quartz vers l'anode. On suit la migration des particules dans le tube de la cellule, et on détermine le temps nécessaire pour qu'un nombre représentatif de particules franchissent une distance déterminée du micromètre oculaire. D'après la détermination de cette vitesse moyenne, qui est bien entendu fonction de la charge de la substance colloïdale par unité de surface, par rapport au voltage appliqué aux électrodes, et en tenant compte de la dimension de la

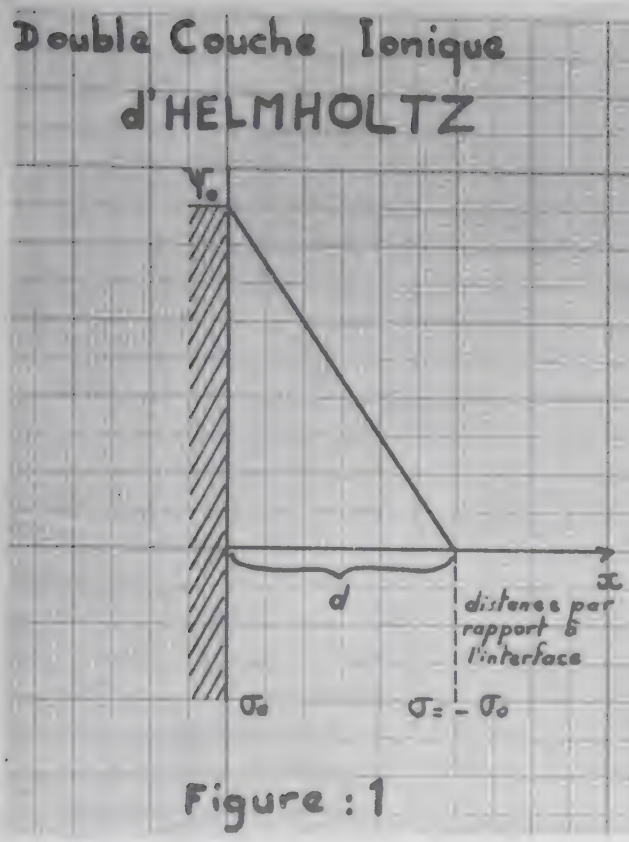


Figure : 1

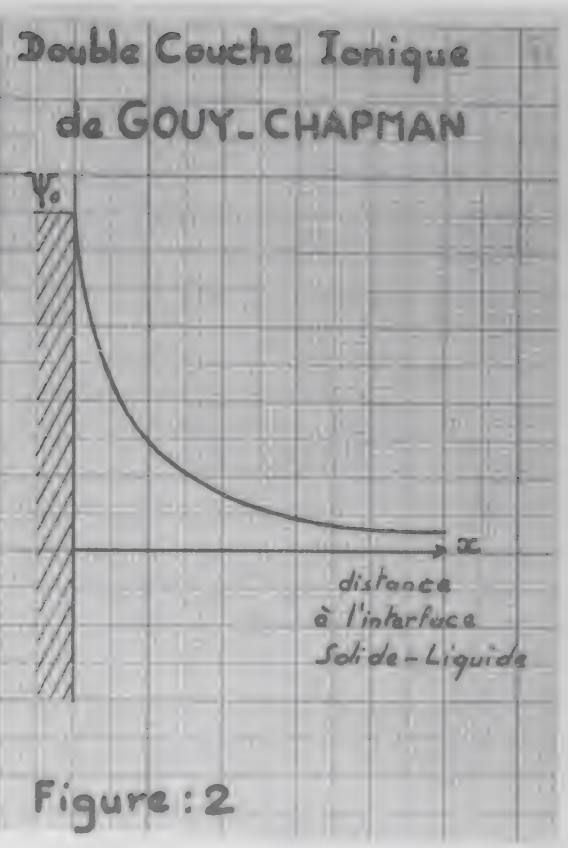


Figure : 2

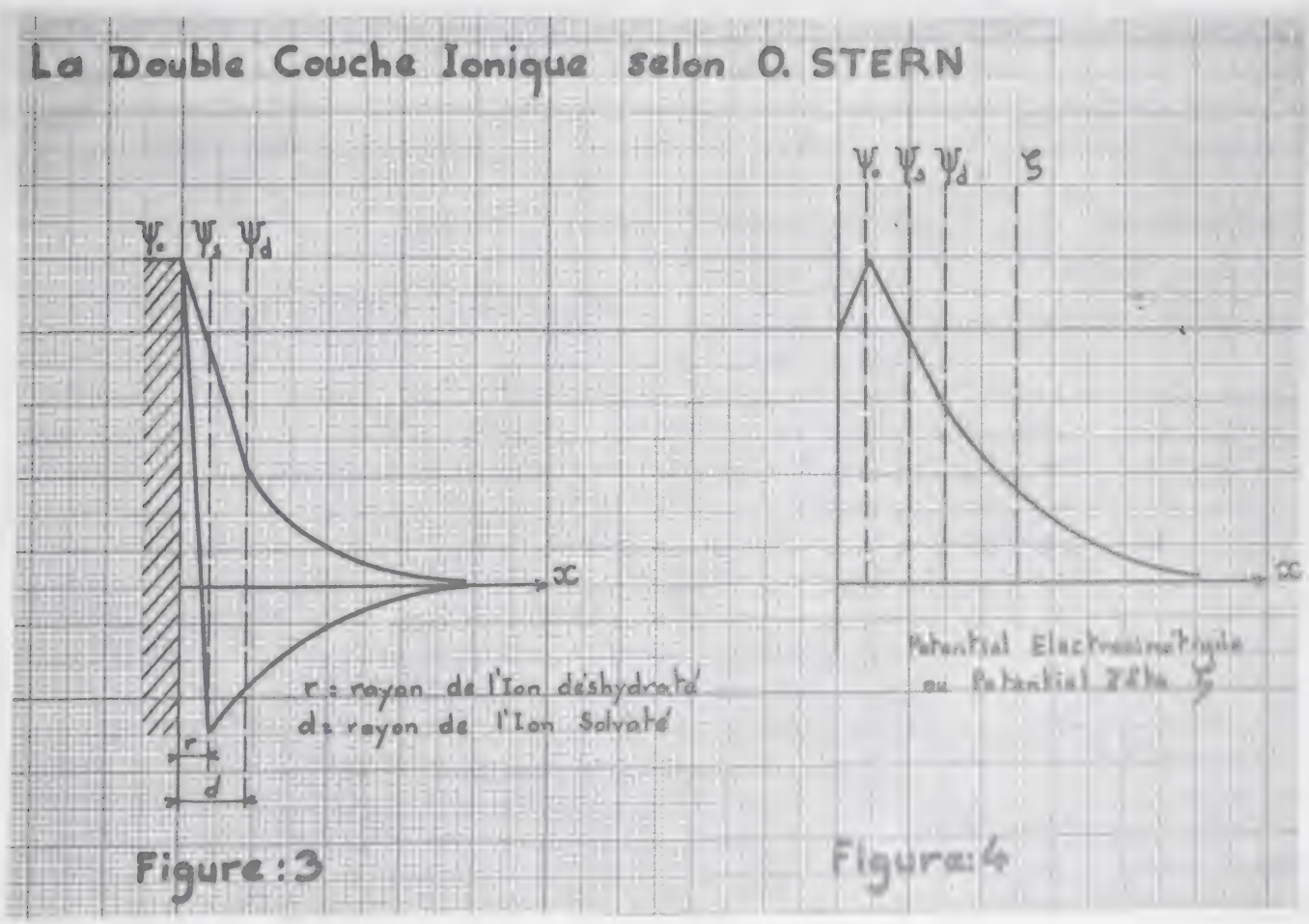


Figure : 3

Figure : 4

Structure de la double couche selon GRAHAME

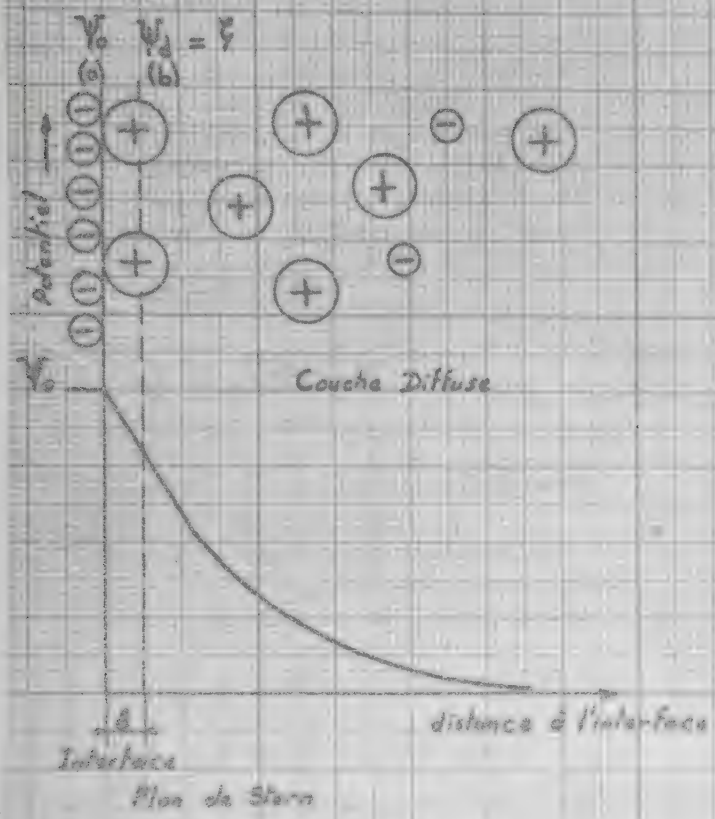


Figure : 5

Figure : 6

Figure : 7

Figure : 8

Cellule, on calculera aisément la mobilité électrophorétique, exprimée en microns par seconde par volt par centimètre, et par suite le potentiel zêta (en millivolts) obtenu, à partir d'une série de courbes, ou à l'aide de l'équation d'HELMHOLTZ-SMOLUCHOWSKI(1, 3) :

$$\zeta = \frac{4\pi\eta v}{DH} = \frac{4\pi\eta u}{D}$$

où

η = viscosité du liquide de suspension,
D = constante diélectrique du liquide de suspension,
v = vitesse de la particule en cm/s,
H = gradient de potentiel en volts/cm,
u = mobilité électrophorétique.

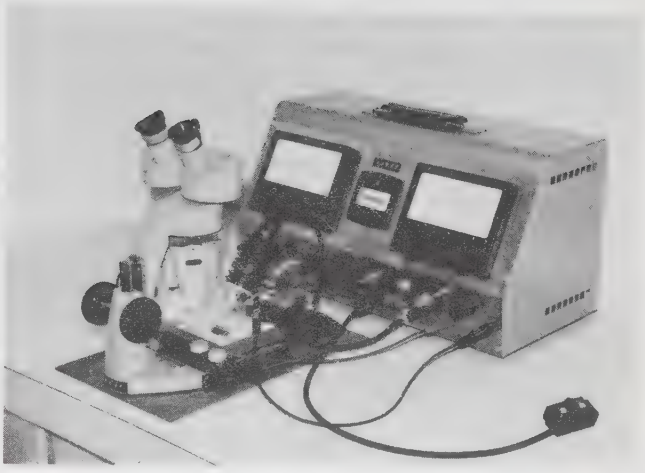


Fig. Photographie du Zêtamètre

Cette formule, dans laquelle on exprime les différentes grandeurs dans leurs unités couramment employées, devient :

$$\zeta = \frac{113.000\eta}{D} \cdot u$$

avec η exprimé en poises,
u en u/s par volt/cm,
ζ en mV.

A 25°, le potentiel zêta est environ égal à 13 fois la mobilité électrophorétique : $\zeta = 13$ u.

b) <u>Mode opératoire - Détermination de la dose optimale en floculant</u>.

Les essais sont effectués sur des suspensions de quartz micronisé de concentration 10 g/l. Le liquide de suspension est du KCl 10^{-3} N. Les essais se font à un pH fixe de 6,5 et à la température de 25° C.

Le mode opératoire est le suivant :

- préparation d'une suspension de 1 litre dans une série de béchers de 1500 à 2000 ml,
- introduction, avec une pipette de précision, de petites quantités de solutions floculantes de concentrations connues variant entre 1 et 20 mg/l,
- mélange de la pulpe par utilisation d'un agitateur à vitesse variable permettant d'avoir une agitation relativement rapide (60 t/mn) au cours de l'addition du floculant et au cours des minutes suivantes qui est suivie d'une période d'agitation lente d'environ 5 minutes à 20 t/mn.

- prélèvement, après une période de sédimentation de l'ordre de 10 mn d'une fraction du liquide surnageant, nécessaire à la détermination des mobilités électrophorétiques pour chaque dose introduite,
- après 30 minutes de décantation, un second prélèvement est effectué sur le liquide surnageant, afin de déterminer les turbidités résiduelles après un laps de temps déterminé, pour chaque dose de réactif ajoutée.

Les mesures de turbidité s'effectuent en utilisant un absorptiomètre photoélectrique SPEKKER, basé sur l'opacimétrie, et qui admet la validité de la loi d'adsorption de BEER-LAMBERT :

$$E = \log \frac{I}{I_0} = \alpha \cdot c \cdot e,$$

où I_0 = intensité du faisceau incident,
I = intensité transmise,
e = épaisseur traversée en cm,
c = concentration en mol/l.,
α = coefficient d'extinction molaire et décimal.

Les turbidités sont exprimées en mg de SiO_2/litre.

Fig. Vue de l'Absorptiomètre Spekker.

III. Résultats expérimentaux des essais.

1°) Tableaux de récapitulation des essais de floculation.

Les résultats obtenus au cours de nos essais de laboratoire, avec des polymères de type cationique, sont rassemblés dans les tableaux ci-dessous.

On portera les différentes valeurs du potentiel zêta, et de la turbidité résiduelle, $Tr_{30'}$, en fonction de la dose de l'additif introduit, ce qui permettra l'établissement des courbes P.Z. = f (concentration en polymère) (voir fig. p 23) et $T_{R30\ mn}$ = f (dose polyélectrolytes).

Traitement de floculation par les polyélectrolytes cationiques.

a) Polyéthylèneimine (B.A.S.F.) : Masse moléculaire = 250 à 300 000.

Les mesures sont effectuées à un pH = 6,2 t = 20° C sous une tension de 100 v.

Quantité de polyélectrolyte ajoutée mg/l	0	1	2	3	4	5	6	8	10	12	14	16	20
Potentiel Zêta mV	-60,9	-42	-8,9	+13,5	+27,5	+35,2	-	+47	-	+53,2	-	+60,3	-
Turbidité résiduelle après 3P mn mg/l SiO_2 ..	+ de 120	12	3,5	23,5	51,5	107		+ de 120		+ de 120		+ de 120	

b) Polyéthylèneimine (nom commercial : "Purifloc C_{32}" - DOW Chemical. Masse molaire = 150 000).

Mesures effectuées à un pH de 5,55 sous une tension de 100 ou 200 v. t = 21°5.

Quantité de polyélectrolyte ajoutée, mg/l	0	0,5	1	2,5	4	6	8	12	16	20
Potentiel zêta mV	-58	-48	-40	-28,2	-10	+15	+27,5	+37,8	45,2	+47,5
Turbidité résiduelle après 30 mn. mg/l SiO_2	120	28	21,5	13	9	50	73	90	+ de 120	+ de 120

c) Polyvinylamine ("Primafloc C_7", ROHM & HAAS). Masse molaire = 1 million
% d'ionicité positive sur la chaîne = 30 %.
Essais effectués à un pH de 6,25 t = 20°5, sous une tension de 100 à 200 v.

Quantité de polyélectrolyte ajoutée, mg/l	0	1	2	3	4	5	7	10	14	18
Potentiel Zêta, mV ...	-62	-51	-40	-31,3	-20,6	-7	+19	+29,8	+37,8	+43
Turbidité résiduelle après 30 mn. mg/l SiO_2	+ de 120	73	57	37	29	22	85	+ de 120	+ de 120	+de 120

2°) Interprétation des résultats obtenus par traitement aux polyélectrolytes cationiques - Mode d'action de ces polymères.

La dispersion de quartz dans KCl 10^{-3} N est un système colloïdal très électronégatif (le potentiel zêta moyen des particules, déterminé à partir d'une courbe de répartition, est de -61 mV), ce qui se traduit par une forte répulsion électrostatique entre les particules, expliquant la grande stabilité de la suspension.

L'addition de doses croissantes de polyélectrolytes cationiques permet d'abaisser considérablement la valeur initiale du potentiel zêta moyen des particules fortement électronégatives, et de diminuer ainsi les forces de répulsion qui empêchent l'agglomération.

Dans tous les cas, l'utilisation d'une dose convenable permet de se rapprocher d'un potentiel zêta voisin de zéro, condition nécessaire d'une bonne coagulation. L'adjonction d'une dose supplémentaire inverse le signe de la charge des particules et provoque une nouvelle dispersion.

Les variations du potentiel zêta en fonction de la dose sont indiquées sur le graphique de la page 23 .

L'allure des courbes est très générale, et permet de distinguer deux parties :

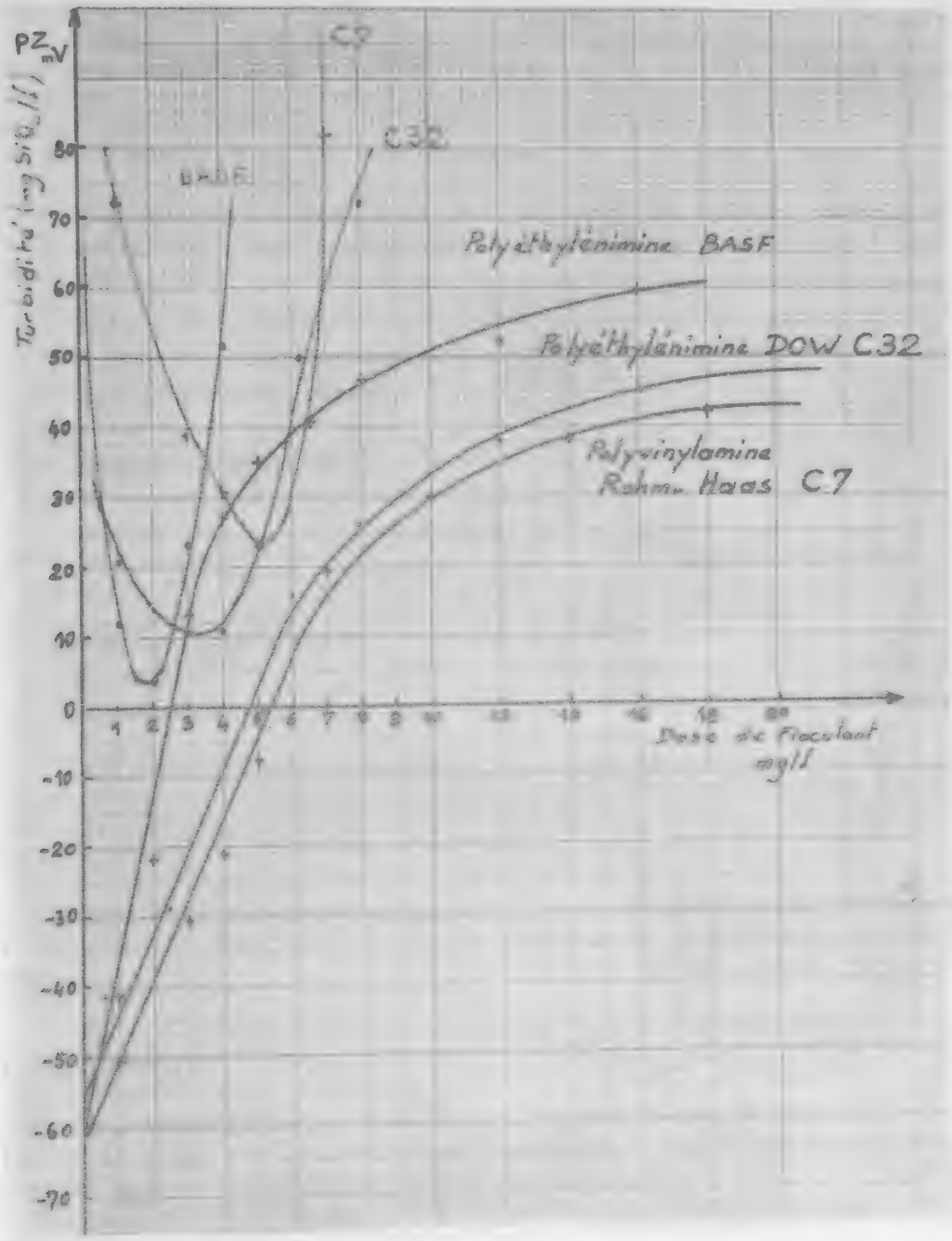
- La première, approximativement rectiligne, correspond à la neutralisation des charges négatives des particules, par les groupements ioniques chargés positivement des chaînes macromoléculaires, et traduit le fait que la chute du potentiel zêta moyen des colloïdes est proportionnelle à la concentration de la solution floculante introduite,

- La seconde, incurvée, s'infléchit pour atteindre finalement un palier ; elle correspond à l'adsorption des chaînes chargées positivement sur les colloïdes devenus électriquement neutres. Lorsqu'on atteint le palier, il y a équilibre entre les forces d'adsorption et les forces de répulsion électrostatiques entre les polymères, chargés positivement, et les particules de même signe en suspension.

C O U R B E S de V A R I A T I O N

a) Potentiel zêta ζ = f (dose polyélectrolyte)

b) Turbidité résiduelle = f (dose de floculant)
(30 min.)



Les paramètres de mesures permettant de comparer les divers polymères utilisés, et d'évaluer leur capacité d'aqrégation, sont déduits des courbes P.Z. = f (concentration de la solution de polyélectrolyte). Ce sont :

- la pente des parties rectilignes en mV/mg/l, facteur de mesure de l'aptitude floculante,

- la dose optimale de polymère nécessaire à la floculation, obtenue expérimentalement en prenant l'intersection de la droite P.Z. = 0 avec le segment joignant les points représentatifs des deux plus faibles valeurs de P.Z. mesurées, l'une étant positive et l'autre négative.

Nous résumons, dans le tableau suivant, les valeurs numériques de ces deux facteurs, permettant le choix du polyélectrolyte le plus actif pour le traitement considéré :

Polyélectrolyte	Pente de la partie rectiligne, mV/mg/l	Dose Optimum, mg/l
Polyéthylèneimine (B.A.S.F.) M = 250 000	24	2,5
Polyéthylèneimine (DOW) M = 150 à 200 000	11,5	4,8
Polyvinylamine (ROHM & HAAS) M = 1 million	11,1	5,2

Les inter-actions des divers polymères cationiques sur les suspensions homoqènes de quartz micronisé, sont comparables d'un certain côté à celles exercées par les coagulants classiques ($FeCl_3$, $Al_2(SO_4)_3$, ...) théorie de RUEHRWEIN - WARD).

Il semble cependant qu'un autre facteur puisse jouer un rôle extrêmement notable et bénéfique : c'est la longueur de la chaîne macromoléculaire elle-même.

Le mode d'action de ces polymères fait intervenir deux macanismes de déstabilisation :

- le premier, prépondérant, nommé "coagulation" (analogie avec les sels), résulte de la seule neutralisation de la charge négative des particules par les chaines des macromolécules portant des groupements actifs azotés chargés positivement. Le processus est donc uniquement de nature électrostatique, et permettra l'aqrégation des colloïdes lors de chocs (agitation douce), lorsque les forces d'attraction du type LONDON-van der WAALS deviennent supérieures à l'effet des forces de répulsion interparticulaires, fortement diminuées lors de l'addition des polyélectrolytes cationiques ;

- le second, suggéré par HEALY, nommé "floculation", fait intervenir un phénomène d'adsorption. Le polymère peut en effet, s'il est de longueur suffisante, s'adsorber sur plus d'un colloïde, et provoquer ainsi, par formation de "ponts",

une liaison entre les particules contiguës. Il se forme finalement un floc de structure fibreuse, dont le volume est beaucoup plus important que celui du coagulum correspondant, d'où une amélioration importante des vitesses de sédimentation et de filtration.

L'efficacité de ce phénomène dépend des distances entre les particules contiguës, c'est-à-dire de l'importance des forces d'attraction de LONDON-van der WAALS par rapport aux forces interparticulaires de répulsion, que l'on a donc intérêt à diminuer et à neutraliser de manière suffisante, ainsi que de la longueur des chaînes des polymères, d'où l'intérêt d'utiliser des polyélectrolytes de masses molaires élevées.

Parallèlement aux mesures de potentiel zêta, nous avons effectué, sur le liquide surnageant, des déterminations de turbidité résiduelle après sédimentation de 30 minutes, afin de voir s'il existait une concordance entre la dose de polyélectrolyte permettant l'annulation du potentiel zêta, et celle donnant la turbidité minimale de surnageant.

La turbidité du liquide surnageant était considérée comme un paramètre de mesure du degré de floculation de la suspension.

L'établissement des courbes de potentiel zêta et de turbidité, en fonction de la concentration en polymères, nous a permis de constater que :

- la floculation optimale correspondant au minimum de turbidité se produit pour un potentiel inférieur au point isoélectrique de - 5 à - 10 mV environ. Cette observation ne fait que confirmer l'hypothèse que nous avons émise sur l'importance du processus d'adsorption physique des chaînes macromoléculaires à la surface des particules, qui se manifeste d'autant mieux que le potentiel zêta est plus faible,

- l'addition d'un excès de produit est défavorable à la floculation ; elle fait augmenter considérablement la turbidité du surnageant, ce qui est logique, car il s'effectue une redispersion par suite des répulsions électrostatiques des particules, à présent chargées positivement,

- l'importance de la longueur de chaîne macromoléculaire, portant des groupements actifs, est mise en évidence par comparaison des courbes de potentiel zêta et de turbidité, relatives aux deux polyéthylèneimines de même nature, mais de masses molaires différentes.

IV. Etude de différentes variables affectant le processus de FLOCULATION.

L'emploi efficace et économique de polymères comme agents de floculation des dispersions colloïdales dépend du contrôle de nombreuses variables qui affectent le système colloïdal. D'un point de vue pratique, les plus importantes de ces variables sont : la concentration du polymère, le poids moléculaire, et enfin, le pH du milieu et les conditions d'agitation (vitesse et durée d'agitation), que nous étudierons ici.

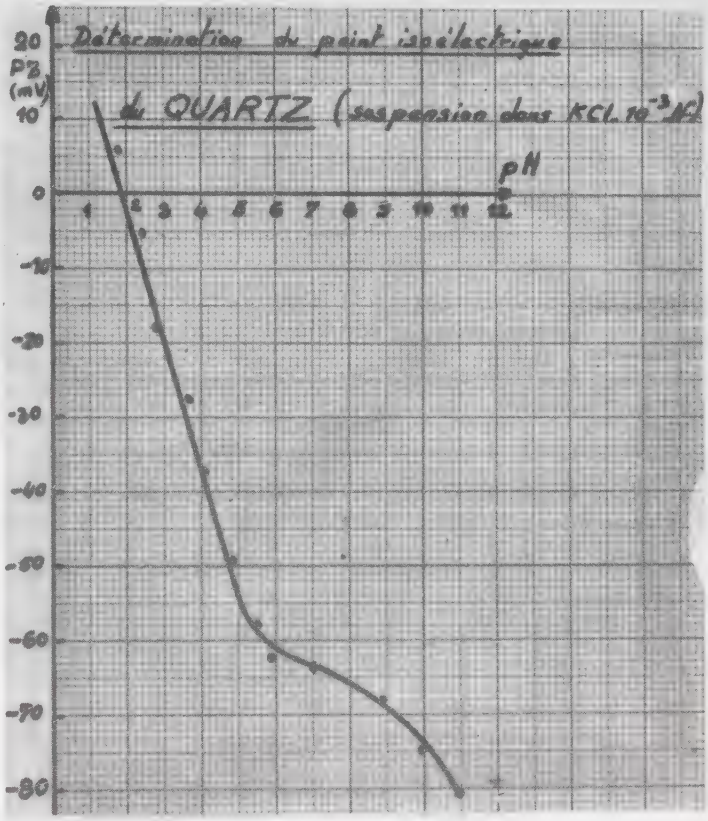
1. Influence du pH

a) Détermination du point isoélectrique :

Dans une suspension aqueuse de quartz (KCl 10^{-3} N), le pH du liquide de dispersion joue un rôle très important, car il détermine la charge de surface des particules colloïdales.

En effet, le transfert des charges au travers de l'interface solide-liquide est fonction de l'équilibre entre les ions H^+ et OH^- de la solution, et les ions Si^{4+} et O^{2-} du réseau cristallin.

La construction de la courbe de variation du potentiel électrocinétique en fonction du pH du milieu dispersif (KCl 10^{-3} N) va donc nous permettre de déterminer le point de charge nulle du quartz.



Le pH du liquide de dispersion avait été ajusté au moyen de soude N/10 ou d'acide sulfurique N/10. Les valeurs du potentiel zêta correspondant à des pH dans le domaine de 1 à 12, ont été mesurées au moyen d'un appareil à électrophorèse décrit par RIDDICK (le Zêta-Meter).

Compte tenu des erreurs expérimentales faites sur les mesures de potentiel zêta et de pH, le point isoélectrique se situe au voisinage d'un pH de 2, ce qui est conforme aux résultats obtenus par D.W. FUERSTENAU (25), qui avait effectué une étude analogue par la méthode du potentiel d'écoulement.

N.B. - Il faut noter que la courbe de potentiel zêta en fonction du pH, présente une variation linéaire pour des pH dont les valeurs sont inférieures à pH 5 ; puis la pente de la courbe change brusquement à partir de pH 6 et cela notamment pour des valeurs basiques d pH. Au dessus de pH 7, et compte tenu du pK de la réaction de dissociation des groupes silanols, on peut admettre que ce changement de pente est lié à l'augmentation de la charge négative de la surface par suite de la réaction :

$$\equiv Si - OH + OH^- \rightleftharpoons \equiv SiO^- + H_2O$$

La charge de surface croît ; et à partir d'une certaine valeur du pH les ions Na^+ peuvent se fixer sur les sites négatifs et former la partie interne de la couche diffuse, ce qui contribue à expliquer la diminution de la valeur absolue du potentiel zêta pour les pH basiques. (voir thèse J.M. CASES "Les phénomènes physico-chimiques à l'interface" Université de NANCY, Novembre 1967).

b) Effet du changement du pH du milieu dispersif sur l'efficacité floculante d'un polymère cationique :

L'activité d'un polymère cationique est grandement affectée par les variations du pH du liquide de dispersion. Afin de le démontrer, nous avons effectué une série de Jar-Tests sur des suspensions de quartz, dont le pH a été ajusté, par addition de soude ou d'acide chlorhydrique, à 3 valeurs successives (3,9 - 7,5 - 9,2).

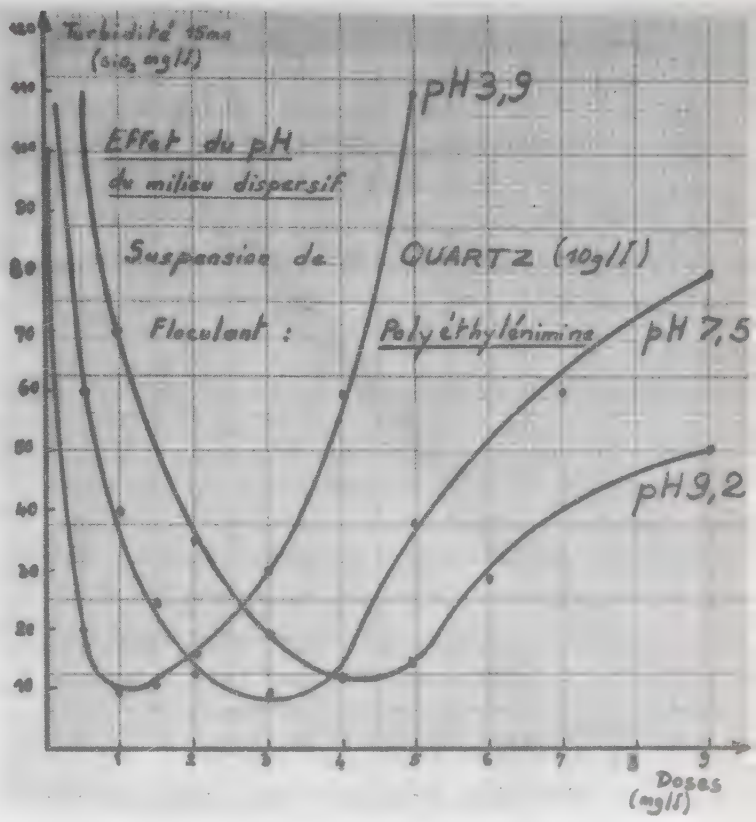
Les turbidités résiduelles du liquide surnageant, après sédimentation de 15 minutes, ont été notées pour des additions croissantes de polyéthylèneimine, et sont transcrites dans le tableau récapitulatif ci-après.

dose de polyéthylèneimine, mg/1	0	0,5	1	1,5	2	3	4	5	6	7	9
Turbidité de la suspension de quartz mg SiO_2/1 : pH = 3,9	+ de 120	20	9	9,5	15	30	60	110			
pH = 7,5	+ de 120	60	39	24	15,5	10		38		60	80
pH = 9,2	+ de 120		70		36	20	12,5	14,5	28		50

La mesure de turbidité résiduelle après 15 minutes de sédimentation est considérée comme un paramètre de mesure du degré de floculation.

Les résultats de ces mesures, reportés sous la forme de courbes T_R 15 mn = f (concentration solution floculante de polymère), nous permettent de tirer les conclusions suivantes :

- les doses optima de polyélectrolytes cationiques, pour la floculation, se situent dans une zone de 1 à 5 mg/l. L'efficacité du polymère est nettement diminuée par un accroissement de pH ; c'est la suspension à pH acide qui nécessite la dose de polyéthylèneimine la plus faible, et qui donne le surnageant le moins trouble.



- le pH est un facteur extrêmement important, car il détermine la charge de surface des particules ; il s'ensuit que la densité de charges à neutraliser, pour amener le potentiel zêta vers zéro, est d'autant plus faible que l'on se rapproche du point isoélectrique ; d'où l'emploi de doses de l'ordre du mg/l pour des suspensions acides.

- Les courbes de turbidité en fonction de la dose de polyélectrolyte présentent toutes la même allure générale, avec une turbidité minimale T_{Rm} légèrement décalée suivant le pH du milieu dispersif. L'augmentation de turbidité du surnageant, à partir de cette valeur T_{Rm}, pour des doses croissantes de polyéthylèneimine, résulte des forces électrostatiques de répulsion entre les particules, chargées à présent positivement, d'où une nouvelle dispersion.

2. Influence de certains facteurs purement mécaniques dans le processus de floculation.

Influence de la vitesse d'agitation et de la durée d'agitation :

Les conditions d'agitation (vitesse et durée) de la solution de polymère avec la dispersion colloïdale ont une action considérable sur le degré de floculation ; d'où la nécessité d'un contrôle rigoureux de ces deux variables, si l'on veut tirer bénéfice, lors d'un traitement de clarification, d'une coagulation préalable par les polyélectrolytes.

Nous avons effectué, sur des suspensions aqueuses de quartz (10 g/l), floculées par l'intermédiaire d'une polyéthylèneimine (dose = 4 ppm), des essais de brassage en utilisant un agitateur à vitesse variable, réglable de 10 à 200 t/mn. La durée d'agitation était maintenue constante, et égale à 10 minutes.

Des essais analogues ont été faits en outre pour des vitesses d'opération différentes (30 t et 60 t/mn), mais en faisant varier le temps d'agitation.

Les paramètres de mesure d'évolution du degré de floculation étaient, d'une part, le potentiel électrocinétique des particules colloïdales, et d'autre part, les turbidités résiduelles du surnageant après 15 minutes de sédimentation.

Les résultats obtenus sont donnés dans le tableau ci-dessous, et reproduits graphiquement au fig. 1 et 2 page 30

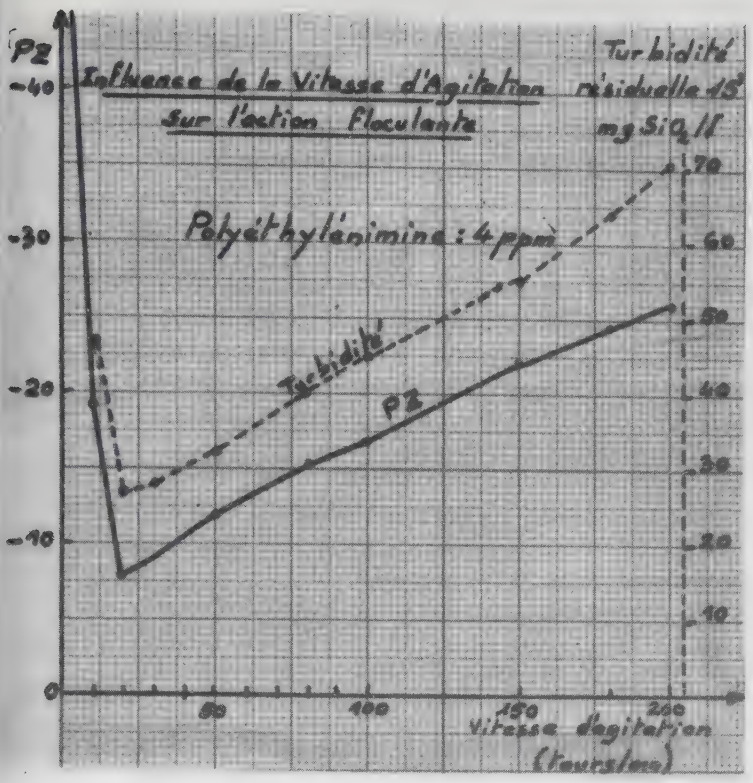
Floculation par les polyéthylèneimines (dose = 4 ppm) (DOW, Purifloc C_{32}). Durée d'agitation = 10 mn, pH de la suspension = 6,5 température = 20° C.

Vitesse d'agitation t/mn	10	20	30	50	80	100	150	180	200
Potentiel zêta des particules colloïdales, mV	-18	-8	-9	-12	-15,5	-17	-22,5	-24,5	-26
Turbidité résiduelle après 15 mn mg SiO_2/l	47	27	28	32	40	45	55	64	71

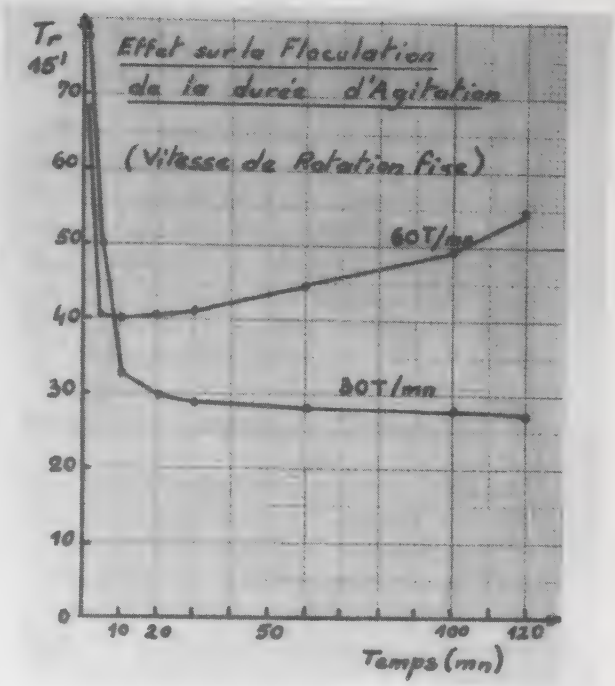
Variation de la turbidité résiduelle (15 mn) en fonction de la durée d'agitation (à vitesse d'agitation constante). Floculation par la polyéthylèneimine (dose = 4 ppm), pH = 6,5 Température = 20° C.

Durée d'agitation, minutes	1	5	10	20	30	60	100	120
Turbidité résiduelle, mgSiO_2/l pour v = 30 t/mn	78	50	32,5	30	29	28	28	27
Turbidité résiduelle, mgSiO_2/l pour v = 60 t/mn	68,5	40,5	40	40,5	41	45	49,5	55

(figure 1)



(figure 2)



Les fig. 1 et 2 indiquent qu'une agitation, à une vitesse d'agitation réduite de l'ordre de 15 à 20 t/minute, suffit pour avoir une bonne floculation.

Au-delà d'une période d'agitation de 5 minutes, on obtient une eau décantée de qualité nettement meilleure en agitant à une vitesse de 30 t/min., qu'avec une agitation plus énergique de 60 t/minute.

Ces résultats prouvent donc que le contrôle de la vitesse et de la durée d'agitation est extrêmement important ; la floculation est favorisée par une agitation douce, tandis qu'une agitation rapide l'affecte défavorablement.

De nombreux auteurs ont essayé d'analyser l'effet de ces deux facteurs sur le degré de floculation. SMOLUCHOWSKI et WIEGNER ont fait intervenir deux processus, l'un extrêmement lent nommé "floculation péricinétique", faisant intervenir uniquement le mouvement Brownien ; l'autre, la "floculation orthocinétique", provoqué par une agitation douce permettant la déstabilisation rapide du système colloïdal.

Il est très difficile d'arriver à une description quantitative de l'influence de l'intensité et du temps d'agitation, car on connaît très mal les différents équilibres mis en oeuvre dans l'adsorption du polymère et dans le phénomène de floculation proprement dit. Tout semble en effet reposer sur la cinétique d'adsorption et de désorption du polymère à la surface des solides dispersés. Nos conclusions sont basées sur un certain nombre de renseignements purement qualitatifs, qui n'en sont pas moins fort intéressants.

Une période d'agitation douce est favorable dans la mesure où elle provoque un accroissement des collisions interparticulaires, permettant ainsi l'agglomération. En outre, il est plus que probable qu'elle détermine la vitesse et l'im ortance des réactions d'adsorption du polymère avec la surface des solides, réactions qui conditionnent, à leur tour, les possibilités de formation de ponts à la surface de particules adjacentes dans la dispersion.

Une agitation trop violente, par contre, gênera plus ou moins l'adsorption, qui est fonction de la force d'arrachement à l'interface solide-liquide, ce qui explique qu'au fur et à mesure qu'augmente l'intensité d'agitation, la quantité de polymère adsorbée diminue. L'agitation énergique peut enfin occasionner une redispersion par "rupture" des flocs déjà formés (et peut-être aussi par accroissement de la charge positive sur les particules désintégrées, par suite d'une nouvelle adsorption de polymère), si ces derniers ont une cohésion relativement faible.

N.B. - Autres variables pouvant intervenir dans le phénomène de floculation :

A côté des facteurs examinés, les propriétés des solutions, telles que la force ionique, la présence d'électrolytes minéraux auxiliaires, ont été reconnues très importantes, car elles peuvent provoquer des modifications simultanées dans la nature du polymère, ainsi que de la surface minérale.

Les changements de la nature chimique du polymère (hydrolyse partielle, et formation de liaisons croisées) sont aussi des facteurs influents dans le mécanisme complexe de la floculation.

CONCLUSION GENERALE

La méthode électrophorétique s'est révélée être un moyen fort utile pour étudier le mécanisme de la coagulation et de la floculation des polyélectrolytes cationiques ; l'application de cette technique permet de contrôler d'une manière très efficace la dose de réactif nécessaire à la neutralisation des charges responsables des forces de répulsion électrostatique à l'origine de la stabilité des suspensions colloïdales. Il ne faut cependant pas croire, comme l'écrit d'ailleurs justement RIDDICK, que le contrôle du potentiel zêta soit une panacée pour toutes les difficultés qui se présentent dans le traitement des eaux et boues résiduaires, ou que, rien que par la mesure du potentiel zêta, on puisse dans tous les cas obtenir un floc remplissant toutes les conditions de grosses dimensions, de compacité, de forte adsorption, de décantation et de filtrabilité rapides.

La méthode usuelle du "Jar-Test" reste un procédé encore très utile, dans le choix du traitement le plus efficace et le plus économique.

FLOCULATION de SUSPENSIONS HYDROPHOBES de KAOLIN
ETUDE du MECANISME d'ACTION des POLYMERES
NON IONIQUES et ANIONIQUES

A côté des polyélectrolytes cationiques, que nous venons d'étudier, il existe dans le commerce un grand nombre de polymères synthétiques possédant le pouvoir de floculer des dispersions colloïdales minérales. Ce sont des réactifs macromoléculaires, de poids moléculaires élevés (quelques millions). Certains sont relativement non ionogènes (cas des polyacrylamides) ; d'autres sont caractérisés par l'ionisation, à l'état anionique, de leurs groupements actifs (cas des polyacrylates, copolymères acrylamide-acrylate).

Les processus mis en oeuvre dans la floculation de suspensions, par des polymères de ce type, sont très complexes, et forcément très différents de ceux faisant intervenir des polymères cationiques, car ils ne peuvent relever d'un mécanisme purement électrostatique.

L'aptitude de ces polymères synthétiques à provoquer l'agrégation des sols stables et autres solides finement dispersés en suspension aqueuse, n'en est pas moins extrêmement efficace, et souvent très supérieure à celle des réactifs macromoléculaires cationiques.

Nous avons entrepris une large étude du mode d'action de ces produits, en tenant compte des différentes variables (charges des groupes ionisés, variation du poids moléculaire, configuration de la chaîne) pouvant jouer un rôle plus ou moins important dans leur efficacité vis-à-vis d'un système colloïdal hydrophobe bien défini.

La caractérisation quantitative de l'état de floculation, l'évaluation de l'efficacité de ces polymères, ont été effectuées au moyen de deux techniques expérimentales, nous permettant de déterminer des grandeurs caractéristiques comparables. Ce sont :

- la décantation en piston ou sédimentation freinée (paramètre directeur : vitesse de sédimentation en chute libre v_0, en cm/mn.),
- la filtration sous pression (paramètre directeur : α , résistance spécifique à la filtration).

La comparaison des résultats obtenus en décantation, avec les mesures des propriétés rhéologiques des solutions aqueuses de polymères, c'est-à-dire l'établissement des relations entre les propriétés floculantes et rhéologiques, nous permettra de formuler une hypothèse valable quant au mode d'action de ces produits.

A - COMPORTEMENT d'une SUSPENSION FLOCULEE de KAOLIN en DECANTATION - TEST de SEDIMENTATION

La détermination de l'efficacité des divers réactifs est basée sur une ancienne technique préconisée par COE & CLEVENGER (62), qui consiste à suivre le comportement d'une pulpe floculée, sédimentant en régime statique.

En effet, il est bien connu que, dès qu'on laisse au repos une dispersion homogène de concentration assez élevée dans un liquide, il se forme une limite franche entre le liquide clair et l'ensemble des particules en sédimentation.

L'enregistrement de la hauteur h de cette limite, en fonction du temps (t), permet d'établir une courbe de sédimentation à partir de laquelle on calculera la vitesse de sédimentation initiale en chute libre, v_0 (premier paramètre de comparaison de l'activité floculante des différents produits).

Un autre moyen plus séduisant, pour caractériser quantitativement l'état de floculation, consiste à tracer, à partir de ces courbes h = f(t), des courbes v = f(concentration du solide en particules), suivant la technique de J.G. KYNCH (63), qui fut le premier à établir une théorie qui est une approche mathématique correcte du phénomène de sédimentation.

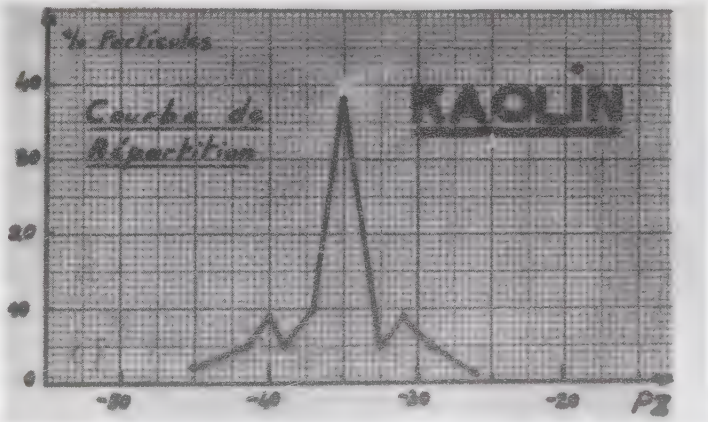
I. TECHNIQUES EXPERIMENTALES

1. Caractérisation de la suspension et des réactifs utilisés.

Nous opérerons sur des suspensions homogènes de kaolin de concentration 50 g/l, présentant les propriétés suivantes :

Propriétés physiques des particules en suspension :

- Colloïdes d'aspect lamellaire, de densité moyenne = 2,3.
- Potentiel zêta moyen déduit d'une courbe de répartition effectuée sur 100 particules, est de - 34 mV.
- Courbe granulométrique :
  30% de d inférieur à 2 microns
  27% d de 2 à 5 microns,
  26% d de 5 à 10 "
  14% d de 10 à 20 "
  3% d supérieur à 20 microns



Propriétés physiques du liquide de suspension :

L'eau de dilution du laboratoire a une composition moyenne constante du point de vue minéralisation.

Résistivité = 3992 ohms.cm
pH = 7,1
Température = 15-20° C.

Les réactifs utilisés sont des produits de nature et de composition chimique bien connues ; ils couvrent un large éventail de floculants. Ce sont :

a) des polyacrylamides de masse molaire croissante de 1 à 12 millions

b) des polyacrylamides partiellement hydrolysées, copolymères acrylate-acrylamide, dont le degré d'ionicité varie suivant les cas de 14 à 25, 30, 50 %.

2. Description des essais - Appareillage - Principe de mesure.

L'appareillage employé est fort simple : il comporte une série de 4 colonnes cylindriques en verre, graduées en cm, de 150 cm de hauteur, pour une section de 23 cm^2. Le choix de la hauteur et de la section du tube se justifie par l'étalement plus grand de la courbe h = f(t) et par la limitation des effets de paroi.

La pulpe étudiée, préalablement floculée, est versée dans les colonnes ; le mouvement de l'interface est suivi visuellement. Un chronomètre de précision permet de noter soigneusement le temps de passage de la séparation liquide-solide. Les résultats obtenus sont inscrits sur un diagramme h = f(t) donnant, en fonction du temps, la hauteur h à laquelle se trouve l'interface (fig.).

(Photographie des tubes de sédimentation)

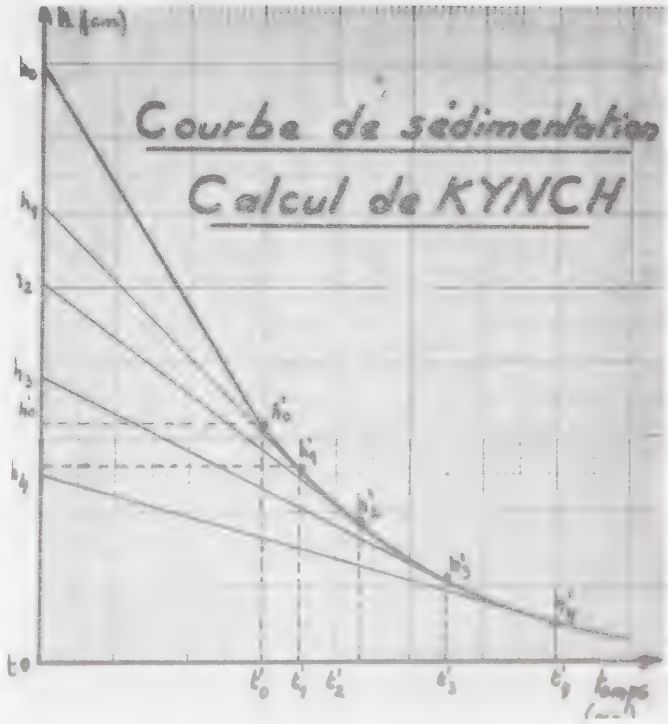
Ce diagramme permet de calculer :

a) la vitesse de sédimentation en chute libre suivant COE & CLEVENGER, en prenant tout simplement la pente de la partie rectiligne de la courbe. En se rapportant à la figure,

$$v = \frac{h_o - h'_o}{t'_o - t_o} \text{ cm/min.}$$

b) la vitesse de sédimentation en fonction de la concentration en solides, suivant KYNCH, dont l'hypothèse fondamentale consiste à supposer que v est une fonction de la concentration locale en particules, c, uniquement. Dans ce cas, il est admis que $c_o\ h_o = c_i\ h_i$

Connaissant c_o, -concentration initiale de la pulpe en matière sèche,- h_o (hauteur initiale) et h_i (donné par l tangente au point i de la courbe de sédimentation), il est possible de calculer c_i et de tracer la courbe v = f(c).



Le premier point de la courbe $v = f(c)$ est donné par la mesure de v_o suivant COE & CLEVENGER, puisque le long de la droite $(h - h'_o)$, v = constante, et $c = c_o$;

Pour les points h'_1, h'_2 ..... h'_4, on calculera v et c comme suit :

On trace en h'_1 la tangente à la courbe, tg, coupant l'ordonnée au point h_1. La droite h_1 h'_1 est une droite de concentration constante, et l'on a : $c_1 = c_o\ h_o/h_1$. v_1 est obtenu par application de la formule $h_1 - h'_1/t'_1 - t_o$.

3. Résultats expérimentaux.

Les tests de sédimentation ont été effectués sur la suspension initiale (concentration = 50 g/l) et sur des pulpes floculées par :

- des polymères non ioniques (polacrylamides de masses croissantes),
- des polymères anioniques (polyacrylamides partiellement hydrolysées) et
- des polymères cationiques de compositions chimiques différentes (polyéthylèneimine - polyvinylamine).

Les concentrations des solutions floculantes variaient entre 1 et 25 mg/l

Afin d'avoir des résultats reproductibles comparables, nous avons fixé la vitesse d'agitation de la suspension floculée à v = 30 t/min., la durée d'agitation étant t = 3 min.

Nous avons rassemblé les valeurs de v_o (cm/min.), déduites des courbes de sédimentation pour les divers polymères, dans un tableau de récapitulation.

TABLEAU des VALEURS de v_o en cm/mn

Boue brute v_o = 0,3 cm/mn

Nature des polymères	Caractéristiques	Dose de floculant ajoutée, mg/litre							
		2	3	5	7	10	15	20	25
Floculants non ioniques	Polyacrylamide A (m = 12.000.000)	2,1	3,25	4,9		8,2	11	20	28
	Polyacrylamide B (m = env. 8 millions)	1,86		2,5	3,75	5,25	7,5	8,8	
	Polyacrylamide C (m = 6 millions)	1,87	2,33	3		5,1	6,66	8,2	11
	Polyacrylamide D (m = 5 millions)	1,52		2,6	3,4	4,5	6,25	7,6	8,6
	Polyacrylamide E (m = 3 millions)	1,2		7,4		2,9	4,1		6,5
	Polyacrylamide F (m = 1 million)	1,2		1,9		2,2	2,15	2,5	3
		Dose de floculant ajoutée, mg/litre							
		1	2	3	4	5	10	15	20
Floculants anioniques m = 5 millions	Polyacrylamide G, degré d'ionicité 30%	1,3	2,4		4,6	5,6	8,9	9,5	9,2
	Polyacrylamide partiellement hydrolysée H, degré d'ionicité 25 % (*)	1,25	1,75	2,6		4,6	6,8	8,3	10
	Copolymère acrylamide acrylate I, degré d'ionicité 50%	1,25	1,7	2,4		3,95	6	6,6	7,2
	Polyacrylamide partiellement hydrolysée J, degré d'ionicité 14 %		1,6	2		2,4	3,4	4,6	5,5

(*) Pour la dose de 25 mg/l, v_o = 9,6 cm/min.

Nature des Polymères	Caractéristiques	Dose de floculant ajoutée, mg/l				
		2	5	10	15	20
Floculants cationiques	Polyéthylèneimine (m = 280.000)	0,50	0,7	0,95	1	1,5
	Polyvinylamine (m = 1 million)	0,6	1,35	1,8	1,75	1,6

Conclusions préliminaires déduites des résultats de sédimentation :

Les tests de sédimentation basés sur la valeur numérique de v_0 (cm/mn), comparativement à une boue n'ayant subi aucun traitement de conditionnement, nous montrent que tous les additifs macromoléculaires (anioniques, non ioniques et cationiques) améliorent de façon très nette les performances de décantation, cela pour des additions de réactifs souvent minimes.

Les floculants dérivés de la polyacrylamide (anioniques ou non ioniques) présentent cependant une capacité d'agrégation nettement supérieure à celle des polymères cationiques provoquant la floculation par abaissement du potentiel zêta, c'est-à-dire par neutralisation de charge.

Tableau de comparaison de l'efficacité floculante des polymères pour des doses croissantes d'additifs :

(la valeur numérique du facteur $k = \frac{v_0 \text{ avec floculant}}{v'_0 \text{ sans floculant}}$ est caractéristique de l'amélioration des performances de sédimentation).

Polyélectrolyte	Nature	Dose en mg/l			
		2	5	10	20
Polyacrylamide (m = 12 millions)	Non ionique	7	16	27	66
Polyacrylamide (m = 5 millions)	Non ionique	5	8,6	15	25,5
Polyacrylamide partiellement hydrolysée (ionicité négative = 30 % - m = 5 millions)	Anionique	8	18,6	29,6	30,6
Polyvinylamine	Cationique	2,2	4,5	6	5,5
Polyéthylèneimine	Cationique	1,75	2,5	3	3,2

L'amélioration des performances apportée par l'utilisation de la polyacrylamide (M = 12 millions) et de la polyacrylamide partiellement hydrolysée (M = 5 millions, 30 % d'ionicité sur la chaîne) est tout à fait remarquable. Ces substances, pour une dose de 10 mg/l,c'est-à-dire 0,2 kg par tonne de matière sèche, multiplie la vitesse initiale de décantation de la boue non floculée, par un facteur k = 30 environ.

Les valeurs numériques des facteurs k correspondant à des doses croissantes d'additifs, et l'examen des courbes v_0 = f (dose de floculant) (voir graphique p.41) nous permettent en outre d'émettre les conclusions suivantes pour les deux classes de polymères, non ioniques et anioniques :

- Pour les polymères anioniques, la courbe v_0 = f (concentration solution floculante) augmente très rapidement pour atteindre un palier vers 10 mg/l, une addition supplémentaire pouvant même provoquer une légère décroissance. Ces produits anioniques produisent, pour des additions très faibles, une accélération remarquable de la vitesse de sédimentation de la suspension, le plus souvent suffisante dans la pratique. Toutefois, ils atteignent très vite leur maximum d'efficacité (l'atteinte du palier de saturation se situant vers 10 mg/l).

- Les polymères non ioniques, au contraire, ajoutés en faible quantité à des suspensions, entraînent une accélération également importante de la vitesse de sédimentation, mais cependant inférieure à celle obtenue avec des additifs anioniques. Toutefois, cet effet d'accélération continue d'augmenter pour des doses croissantes, jusqu'à ce qu'il s'effectue également une floculation totale de la suspension, ce qui se traduit par l'obtention d'un palier de saturation, à partir duquel une élévation de la dose semble préjudiciable (il se situe vers 25 à 35 mg/l). Le comportement de ces produits voisins est donc très différent. Du point de vue économique, si de grandes vitesses de sédimentation sont exigées, le choix devra se porter sur un polymère non ionique de grande masse molaire ; par contre, dans la plupart des applications usuelles, les polymères anioniques s'avéreront les réactifs les plus valables.

L'établissement des courbes v_0 = f (concentration en solution floculante), pour une série de polyacrylamides de poids moléculaires croissants, nous indique que le degré de floculation est fonction de la taille de la chaîne polymérique. La masse molaire du produit macromoléculaire semble donc être un facteur primordial dans le processus de floculation (fig. 1, page 41).

Afin de pouvoir étudier le comportement de polymères anioniques à degré d'ionisation variable, nous nous sommes adressés à des produits sensiblement de même masse molaire, différant uniquement par le pourcentage de groupes fonctionnels anioniques le long des chaînes macromoléculaires. Les courbes de sédimentation h = f(t) effectuées en utilisant un conditionnement par des polyacrylamides de masse molaire = 5 millions, à degrés d'ionicité successifs de 0, 14, 25, 30 et 50 %, cela pour une dose constante de 10 mg/l, traduisent l'importance considérable qu'exerce le facteur d'ionicité sur les propriétés des chaînes macromoléculaires (fig. 2 page 42).

Les courbes v_0 = f(dose de polymère) permettent une comparaison qualitative de l'efficacité floculante de ces produits, en mettant en relief notamment l'activité exceptionnelle des deux produits à 25 et 30 % d'ionicité. (voir graphique page 41) et explications des résultats expérimentaux (page 49).

Appréciation quantitative de l'efficacité floculante des divers polymères - Etablissement des courbes de KYNCH.

Il nous a paru judicieux d'exprimer ces résultats expérimentaux dans le cadre de la théorie de KYNCH. Pour cela, nous avons tracé les courbes v = f (concentration locale en particules), déduites des courbes de sédimentation suivant la méthode préconisée (voir introduction, page 34).

Les courbes de KYNCH obtenues sont décroissantes, et présentent toutes l'allure représentée à la fig. page 43 pour une addition constante de 10 mg/l.

La comparaison des courbes obtenues pour des doses croissantes (2, 5, 10 mg/l) d'additifs, diffèrant par leur nature, leur masse molaire, le pourcentage de groupements fonctionnels actifs, nous permet de déterminer qualitativement, d'une façon certaine, le type de polymère organique le plus actif, et la dose nécessaire pour obtenir le résultat désiré.

De plus, la variation de v en fonction de la concentration, transcrite sur papier logarithmique pour des pulpes floculées par les divers polymères, à des doses de 2, 5 et 10 mg/l , se traduit par des droites parallèles, aux erreurs d'expérience près ; ce qui nous a permis d'expliciter la relation correspondant à l'hypothèse de KYNCH par une équation mathématique de la forme :

$$v = k\,c^{\alpha}\ , \text{ ou : } \log v = \log k + \alpha \log c$$

Les pentes des différentes droites expérimentales (diagramme établi pour une dose de 10 mg/l) (voir fig. page 44), variant entre -2,85 et -3,15 ; nous prendrons pour α la valeur moyenne de -3.

L'hypothèse de KYNCH pourra donc s'exprimer par la formule :

$$v = k\,c^{-3}\ ,$$

ce qui permet de déterminer k, qui apparaît comme un paramètre de détermination quantitatif du degré de floculation des différents polymères employés au cours de nos essais.

VALEUR du FACTEUR k

MESURE QUANTITATIVE de l'EFFICACITE FLOCULANTE $(g/l)^3$ cm/min.

Polyélectrolytes utilisés Nature des polymères	Dose de floculant, mg/l		
	2	5	10
Polymères non ioniques :			
Polyacrylamide (m = 12 $\overline{M}$)	300.10^3	790.10^3	1280.10^3
Polyacrylamide (m = 6 $\overline{M}$)	254.10^3	455.10^3	805.10^3
Polyacrylamide (m = 5 $\overline{M}$env.)	20.10^3	350.10^3	706.10^3
Polymères anioniques :			
Polyacrylamide hydrolysée (30%) (m = 5 $\overline{M}$)	310.10^3	735.10^3	1320.10^3
Polyacrylamide hydrolysée (25%) (m = 5 $\overline{M}$)	220.10^3	635.10^3	1180.10^3
Polyacrylamide hydrolysée (50%) (m = 5 $\overline{M}$)	215.10^3	502.10^3	805.10^3
Polymères cationiques :			
Polyvinylamine (m = 1 $\overline{M}$)	75.10^3	156.10^3	230.10^3

Boue non floculée : $k = 37,5 \cdot 10^3$

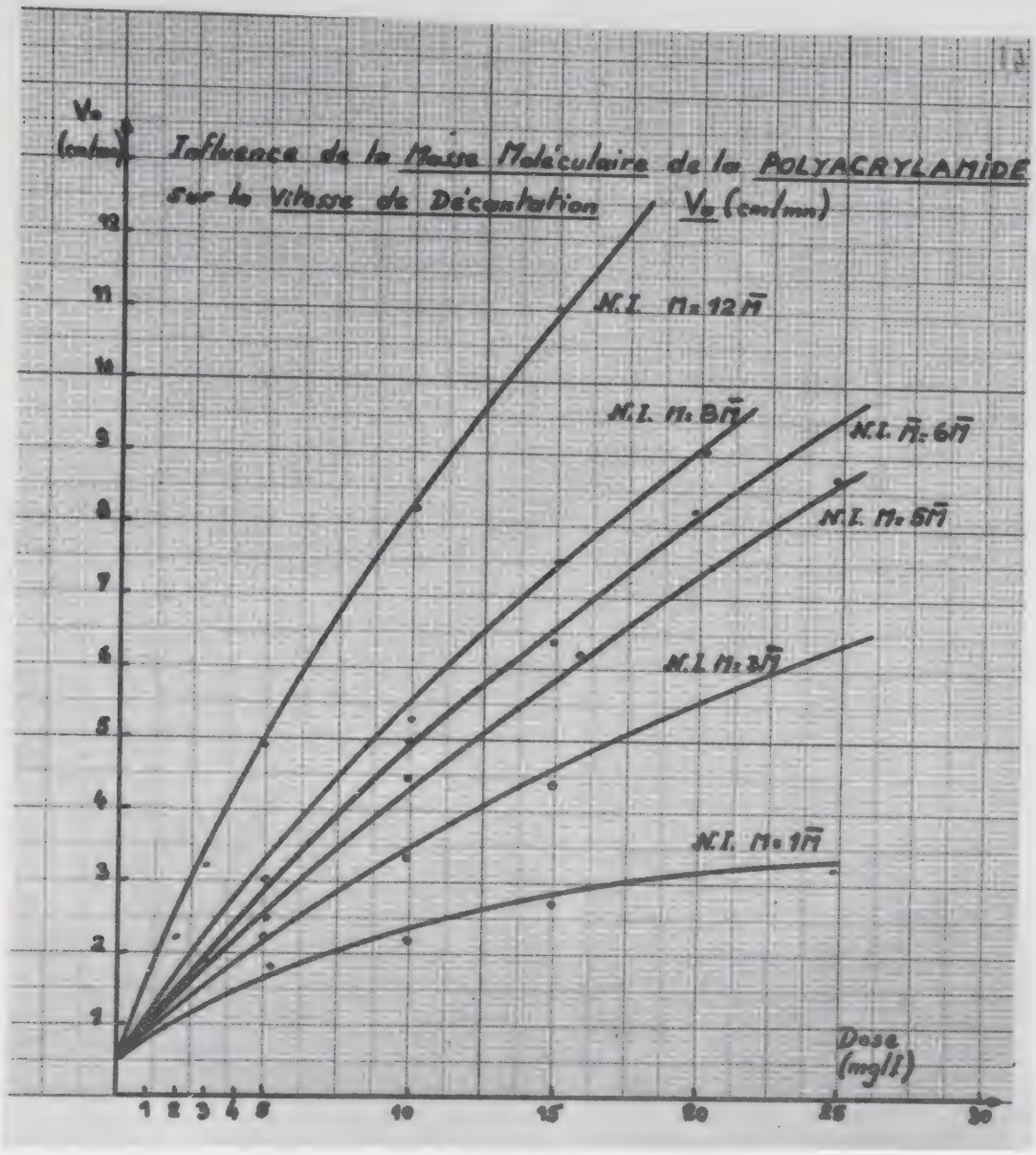


Figure 1

Influence du poids moléculaire des polymères non ioniques en sédimentation.

(courbe v_0 (en cm/min) = f. concentration du floculant (en mg/l).

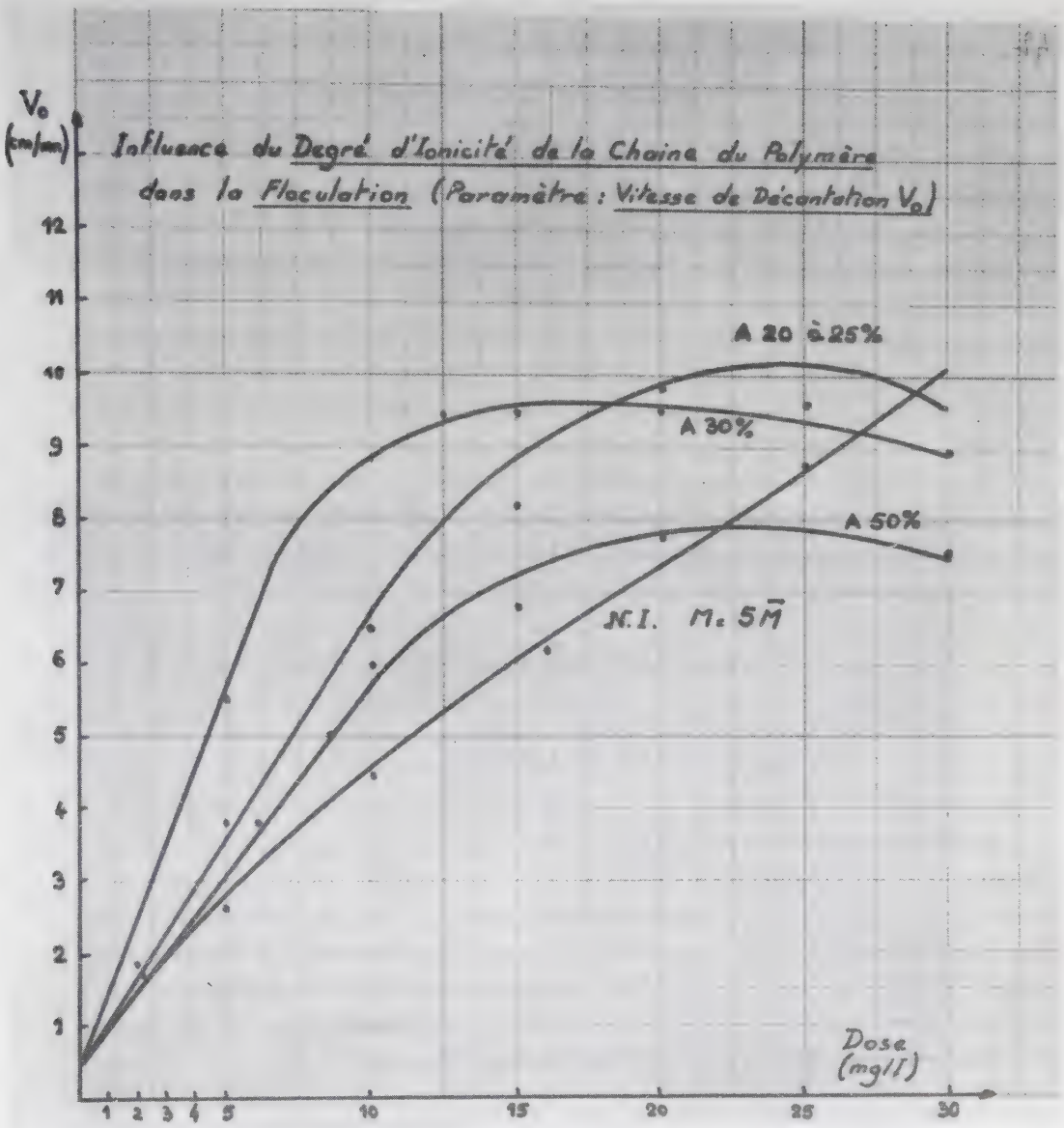


Figure 2

Influence du degré d'ionicité des polymères anioniques en sédimentation.

(courbe v_o (cm/min) = f. concentration du floculant, en mg/l).

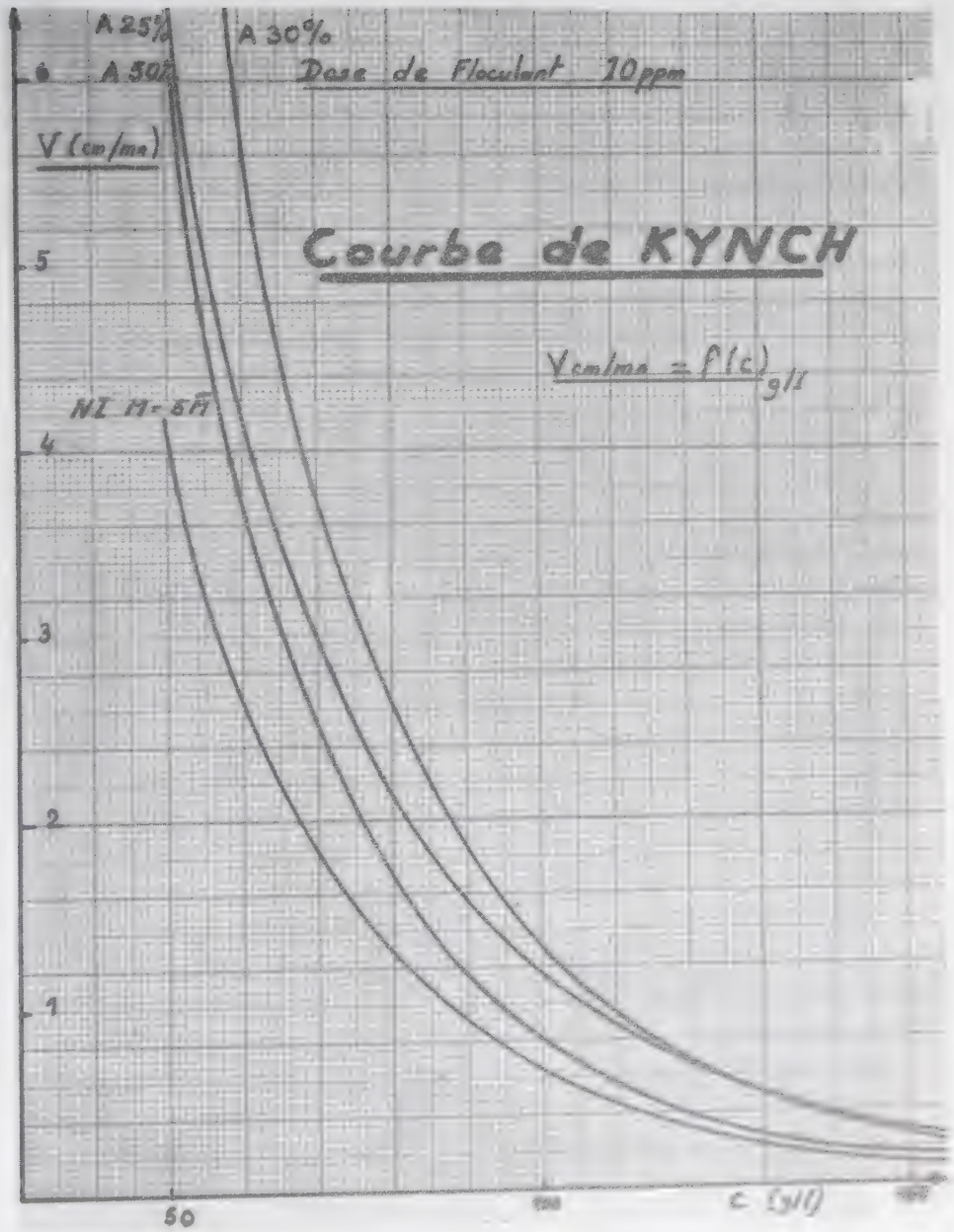
Représentation graphique permettant la détermination qualitative

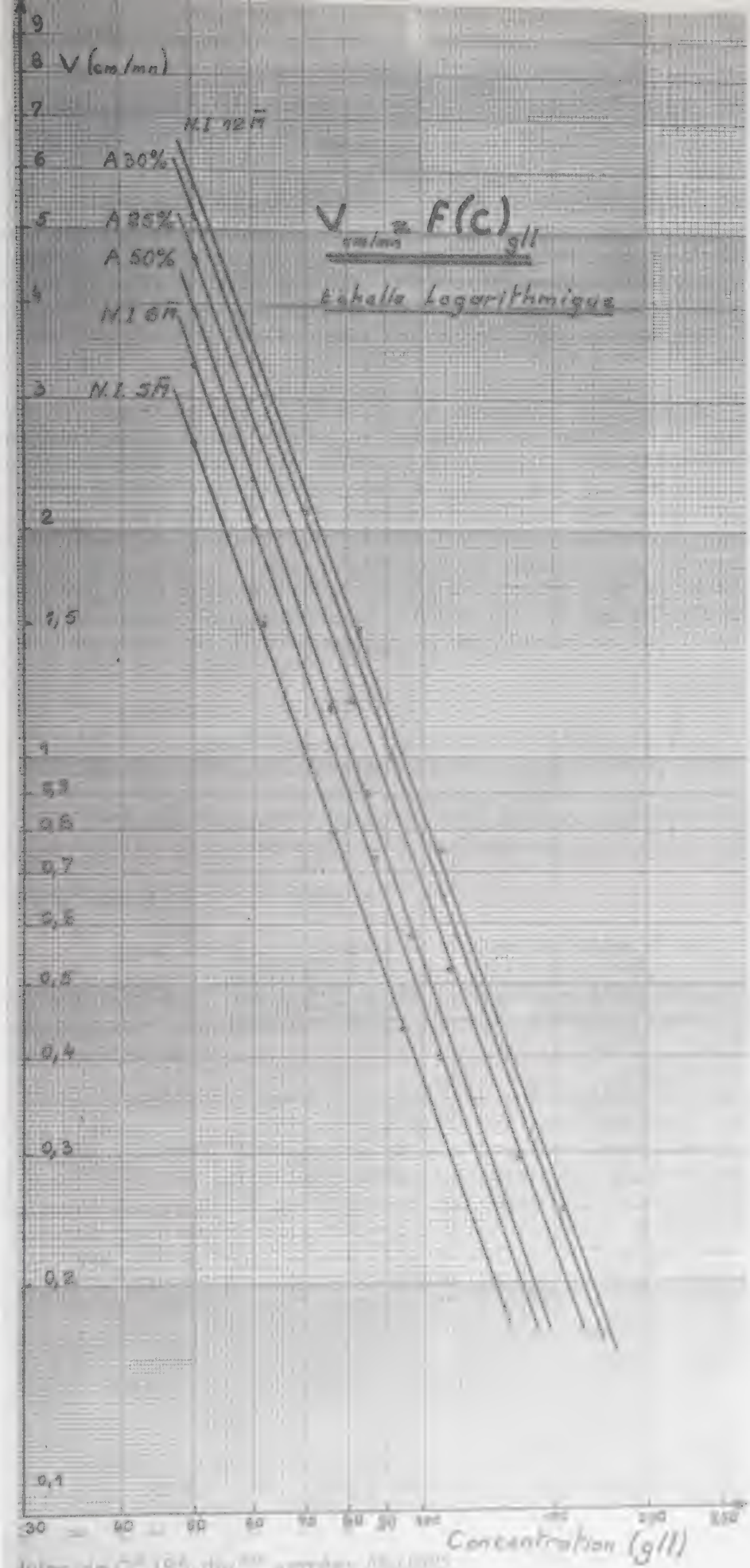
de l'efficacité floculante

des divers polymères (anioniques et non ioniques)

Poids moléculaire des polymères = 5 millions

Concentration des solutions floculantes = 10 mg/litre.





Jules de C.ᵉ 125 div.ᵉ [illegible]

II - MECANISME d'ACTION des POLYACRYLAMIDES dans la FLOCULATION de SUSPENSIONS ARGILEUSES de KAOLIN.

Les suspensions colloïdales de kaolin sont constituées de particules ayant acquis une charge négative, soit par adsorption préférentielle d'ions, notamment d'OH^-; soit par dissociation ionique. Un nombre d'ions positifs, équivalant à la densité de charge négative, se trouve au voisinage de chaque particule, et donne naissance à une double couche électrique. L'interaction des doubles couches électriques, entre les particules de même charge, provoquera la répulsion entre particules, d'où la stabilité de la suspension argileuse.

Lorsqu'à ces suspensions colloïdales, on ajoute des polymères de synthèse type polyacrylamide, de masse molaire élevée, ces derniers provoquent une floculation spectaculaire de la suspension, caractérisée par les mesures des taux de sédimentation que nous avons effectuées. Ces additifs étant non chargés, ou porteurs d'une charge de même signe que les particules argileuses, ne sauraient occasionner l'agglomération des colloïdes par simple modification du potentiel zêta, car aucun mécanisme de neutralisation de charge ne peut intervenir. Les inter-actions des macromolécules avec les dispersions colloïdales, ou mieux, le phénomène de floculation par ces polymères, ne peuvent s'expliquer que par l'intervention de deux processus complémentaires liés étroitement l'un à l'autre :

a) le processus d'adsorption,

b) la formation d'agrégats à partir des particules élémentaires, c'est-à-dire le processus de floculation proprement dit.

Il est logique de discuter tout d'abord les processus d'adsorption, puis enfin les réactions de floculation qui suivent.

1°) Les processus d'adsorption.

Lorsqu'on veut formuler un modèle théorique d'adsorption de polymère, on se trouve placé devant l'obligation d'attribuer une configuration au polymère à l'interface. Dans leur étude du processus d'adsorption dans la floculation de suspension de phosphate de calcium, SMELLIE & LaMER (25) ont émis la théorie suivante :

Les particules en suspension ne possèdent qu'un certain nombre de sites d'adsorption limité, sur lesquels peuvent s'adsorber les macromolécules polymériques. Après addition de la solution floculante, le polymère se répartit de façon uniforme entre les particules individuelles, mais une certaine fraction seulement des segments de la chaîne macromoléculaire est adsorbée, et couvre un emplacement déterminé à la surface des particules ; le reste de la chaîne déborde de l'interface, plonge en solution, et par suite peut se fixer sur la surface découverte d'un ou plusieurs colloïdes adjacents. Il s'établit un équilibre entre les macromolécules adsorbées et celles restant en solution, et cela quelle que soit la dose de polymère ajoutée qui, si l'on admet pour l'adsorption du polymère le modèle de segment étendu, est rendue approximativement par l'équation d'adsorption du type LANGMUIR ou du type SIMHA-FRISCH-EIRICH (48) (S.F.E.), qui néglige les inter-actions polymère-polymère sur la surface.

L'hypothèse d'un type d'adsorption simple (genre LANGMUIR), formulée initialement pour éviter les difficultés mathématiques dans les théories de filtration, a pu être justifiée d'après les observations expérimentales, par de nombreux groupes d'investigateurs, tels que JELLINEK & HOBDEN (45), JENKEL-ROMBACH, puis plus récemment par PETERSON & KWEI (42).

D'après LANGMUIR, la fraction de la surface recouverte par l'adsorbat (θ) est en relation avec la concentration ou pression d'équilibre (P) de l'adsorbat, suivant l'expression :

$$\theta = \frac{bP}{1 + bP}$$

où b = constante ; peut être conçue comme étant le degré d'adsorption du polymère à l'interface solide-liquide : c'est le rapport des taux d'adsorption et de désorption,

P = concentration d'équilibre du polymère en solution, après recouvrement initial des particules individuelles,

$P = P_o - Kw\,\theta$,

P_o = concentration ititiale du floculant ajouté,

w = teneur en solide,

K = constante dépendant de la surface spécifique des solides.

Afin de vérifier cette hypothèse, nous utiliserons la variation du potentiel zêta pour des doses croissantes de réactifs, non comme une mesure quantitative de la densité de charge de la double couche électrique des particules, mais comme une mesure de la variation du comportement d'adsorption des macromolécules sur la surface des particules. La variation du potentiel zêta des particules de 2 types de suspension (kaolin et quartz), en fonction de la concentration en polyacrylamide (m = 5 millions), est illustrée par le graphique ci-dessous, et résumée par les tableaux suivants.

Traitement de floculation par les polymères non ioniques (type polyacrylamide) - Courbes d'adsorption

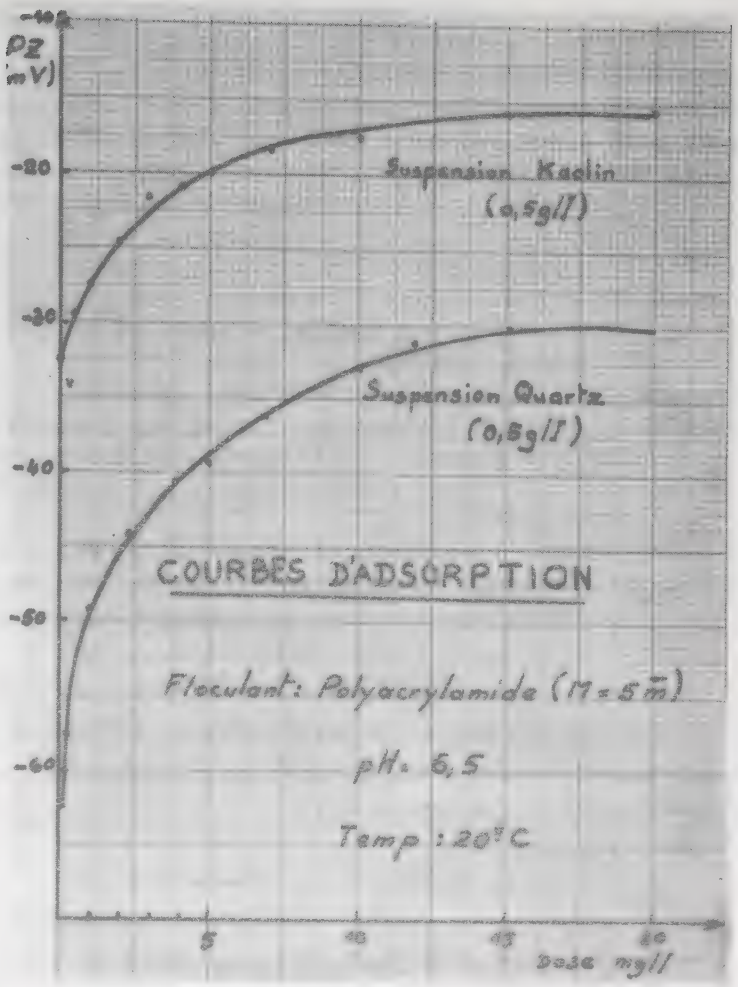
- Conditionnement d'une pulpe de kaolin par la polyacrylamide (m = 5 millions) Essais effectués à pH = 6,6 et t = 20° C.

Dose de polyacrylamide, mg/l	0	0,5	1	2	3	4	5	7	10	15	20
Potentiel Zêta, mV ...	-32	-29,6	-27,6	-24,5	-21,5	-20,8	-20	-18,7	-17,4	-16	-15,4

- Conditionnement d'une suspension de quartz par la polyacrylamide. Essais effectués à pH = 6,5 et t = 20° C.

Dose de polyacrylamide, mg/l	0	0,5	1	1,5	2	3	4	5	6	8	10	12	15
Potentiel Zêta, mV ...	-61,7	-53	48,8	-45,9	-44,3	-41,3	-40,7	-39,0	-38,5	-36	-33,1	-32,0	-30,1

L'examen de ces courbes a permis de noter que pour de faibles concentrations de solution floculante introduite dans la suspension, il se produit une diminution importante de la valeur initiale du potentiel zêta (notable surtout chez le quartz), bien que pour des concentrations croissantes de polymères, le potentiel zêta ne soit pas ramené à zéro. Cet abaissement du potentiel zêta peut s'expliquer si l'on admet l'adsorption des chaînes macromoléculaires sur les surfaces minérales, et par suite la formation d'une couche superficielle modifiant l'état de surface des particules, d'où leur potentiel zêta ; l'obtention du palier de saturation résultant du recouvrement plus ou moins parfait de la surface des colloïdes.



Nature des forces d'adsorption.

L'adsorption de polymères neutres ou chargés négativement, sur des surfaces argileuses négatives, ne peut s'expliquer par l'intervention d'un mécanisme électrostatique. L'effet du facteur charge électrique est ici secondaire, comparativement à l'attraction purement chimique entre les polymères et les particules.

De nombreux auteurs ont par suite postulé que l'adsorption devait probablement se produire par l'intervention de liaisons hydrogène d'un groupement actif de la chaîne macromoléculaire, en l'occurence un groupement.

amide $C\begin{cases} \!\!\!= O \\ \!\!\!- NH_2 \end{cases}$ ou carboxyle $C\begin{cases} \!\!\!= O \\ \!\!\!- OH \end{cases}$ et un site électronégatif,

voire un atome d'oxygène à la surface de la particule solide.

Il faut noter que cette adsorption, à l'interface solide-liquide, est fonction (comme nous l'avons montré dans le cas des suspensions de quartz) de deux facteurs purement mécaniques : la durée et la vitesse d'agitation, qui jouent un rôle important dans la cinétique de l'équilibre adsorption-désorption.

2°) Processus de floculation ou d'agglomération proprement dit.

La phase d'adsorption de nature purement chimique se produisant entre les emplacements actifs des solides en suspension et une fraction des segments de la macromolécule polymérique (théorie de T.W. HEALY & LaMER), peut être suivie d'une phase d'agglomération ou floculation proprement dite, consistant en la formation de ponts matériels entre les particules.

En effet, la chaîne macromoléculaire qui s'étend à partir de l'interface solide dans le milieu dispersif, peut provoquer l'agglomération par l'un des deux mécanismes suivants, ou par les deux à la fois :

- d'une part, les segments non utilisés de la chaîne macromoléculaire, dont une extrèmité est adsorbée à la surface d'une particule, peuvent être adsorbés sur une ou plusieurs particules adjacentes supplémentaires, formant des "ponts" de polymère (R.H. SMELLIE & LaMER (24)).

- d'autre part, les segments étendus de la macromolécule interagissent avec les segments étendus d'autres macromolécules adsorbées de façon similaire, pour former des "ponts" par un mécanisme d'inter-action polymère-polymère.

La floculation exige donc les conditions suivantes :

a) l'existence de segments étendus de polymère,

b) que ces derniers soient de longueur suffisante et en nombre assez élevé,

c) existence de surfaces non recouvertes présentant des emplacements libres pour le pontage.

Un système devient dispersé :

a) si la surface se recouvre au point qu'il n'y ait plus de place suffisante pour la formation de ponts,

b) si les segments interfèrent physiquement les uns avec les autres pour empêcher la formation de ponts,

c) si l'agitation est trop intense.

La théorie de floculation par les polymères, préconisée par HEALY & LaMER, utilisant le schéma de formation de ponts, est généralement admise. Elle conduit à cette conclusion que le maximum de floculation a lieu pour une valeur de $\theta = \frac{1}{2}$. On a supposé par suite que le début du palier d'isothermes, noté dans les courbes d'adsorption (quartz et kaolin) et des courbes $v_0 = f$ (dose, devait correspondre à un recouvrement total des emplacements de surface qui initialement étaient disponibles pour les macromolécules. Initialement, une molécule de polymère en solution dispose d'un certain nombre d'emplacements de surface. L'adsorption des molécules se poursuit jusqu'à ce qu'une molécule qui arrive trouve un nombre d'emplacements inférieur au nombre critique nécessaire à sa fixation. C'est la zone de palier de l'isotherme pour laquelle nous avons défini $\theta = 1$.

Ce schéma, permettant la description simple d'un phénomène très complexe qu'est la floculation, fait déplorer que l'on utilise encore, sans discrimination, les termes de coagulation et floculation dans la plupart des manuels. Une distinction très nette est nécessaire si l'on analyse le comportement de suspensions déstabilisées par des sels, ou floculées par des polymères de haut poids moléculaires, nommés souvent à tort "adjuvants de coagulation".

Le terme "coagulation" devra être utilisé pour décrire le processus cinétique obéissant à l'équation de SMOLUCHOWSKI, indépendant de θ, dans lequel les particules sont réunies (latin "coagulare" = rassembler) par suite de la diminution du potentiel de répulsion de la double couche électrique, conformément aux idées avancées par VERWEY & OVERBEECK.

Le terme "floculation" (du latin "flocculus" = floc de structure fibreuse) sera utilisé pour décrire le comportement de polymères linéaires formant des ponts entre les particules de la suspension, provoquant par réticulation une sorte de réseau irrégulier, qui est tridimensionnel, poreux et peu compact.

Il faut noter que ce mécanisme de formation de ponts, qui dépend en général moins des inter-actions de charges électrique que dans la coagulation, permet d'obtenir des flocs de dimensions nettement plus importantes que les coagulats résultant de l'adhésion des particules dont la charge électrique a été neutralisée.

3°) Examen des différentes variables affectant les propriétés de floculation - Explication des résultats des tests de sédimentation.

a) Action de la concentration en polymère :

On peut s'expliquer l'allure des courbes v_0 = f(concentration en polymère), présentant un palier de saturation (fig. p. 41), en considérant que la pente initiale est fonction de la longueur et du nombre de chaînes macromoléculaires s'adsorbant, puis s'avançant à partir de la particule minérale, et par conséquent, pour une surface minérale appropriée, du nombre de chaînons pouvant former des ponts, ce qui explique l'importance de la concentration de la solution floculante.

Cependant, au fur et à mesure qu'il s'adsorbe davantage de polymère, c'est-à-dire que le nombre de segments étalés augmente, il y a en même temps diminution de la surface libre sur laquelle ces segments peuvent se fixer. L'obtention d'un palier de saturation est donc liée au fait que l'augmentation de la fraction recouverte de la surface, entraîne une diminution des chances d'adsorption des segments étalés. Il faut noter que la concentration économique, dans une application industrielle, se situe généralement bien au-dessous de la valeur de la dose optimum de polymère correspondant au début du palier de saturation.

b) Influence du poids moléculaire des polymères :

Si nous admettons le schéma de formation de ponts, la longueur des segments étalés constitue un facteur important, de sorte que l'on peut s'attendre à une meilleure floculation au fur et à mesure qu'augmente le poids moléculaire du polymère, c'est-à-dire la longueur de la chaîne macromoléculaire susceptible de former des ponts entre les particules, ce qui est effectivement le cas en sédimentation, comme l'indique la fig. 1 page 41.

c) Influence du degré d'ionicité de la chaîne :

Nous avons noté qu'à faible dose, les polymères anioniques à 25 et 30 % d'ionicité sur la chaîne, présentaient une aptitude à provoquer l'agrégation des sols argileux nettement plus grande que les polymères non ionogènes ou totalement ionisés, type polyacrylate de même masse molaire.

Ces observations suggèrent que certains aspects de la configuration de la macromolécule, à l'interface solide-liquide, et de la double fonctionnalité moléculaire (groupes amide non ionique et acrylate ionique), déterminent, pour un composé donné, le comportement du réactif comme agent de floculation.

Comprendre le rôle de ces divers groupes fonctionnels, dans leur réaction avec les surfaces solides, et dans la modification de la configuration de la molécule du polymère, c'est arriver à une certaine compréhension du mécanisme de floculation de ces produits anioniques. L'influence des divers groupes ioniques sur l'orientation de la chaîne a pu être montrée qualitativement par la mesure des propriétés rhéologiques des solutions de polymères, dans des conditions de pH déterminées contrôlant le degré d'ionisation des groupes carboxyliques.

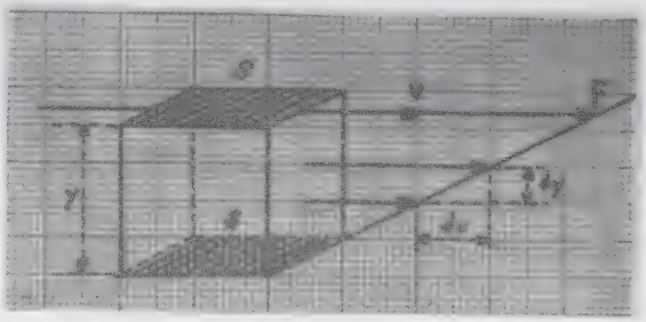
L'étude des propriétés rhéologiques et la comparaison avec les tests de sédimentation que nous entreprendrons (page 51) nous permettront d'émettre une hypothèse valable quant au mode d'action de ces produits anioniques, et d'illustrer les différences qu'entraîne l'orientation de la chaîne macromoléculaire sur les propriétés de floculation des polymères non ioniques et anioniques.

B - RELATIONS ENTRE les PROPRIETES FLOCULANTES et RHEOLOGIQUES des POLYMERES SYNTHETIQUES

—— Rappel de la signification de quelques grandeurs classiques - Définition de la viscosité.

La viscosité structurelle des systèmes macromoléculaires est une caractéristique très importante, aussi bien du point de vue théorique que du point de vue pratique. En effet, le comportement viscosimétrique peut nous donner des informations précises sur la structure, et notamment la configuration de la chaîne macromoléculaire.

La théorie des liquides visco-élastiques, parmi lesquels figurent les polymères en solutions aqueuses, nous apprend que par écoulement, un cube imaginaire est déformé par différentes forces définies par des équations :



(1) $\tau_{xx} = - p + F(D).\ D^2$

(2) $\tau_{yy} = - p - G(D).\ D^2$

(3) $\tau_{zz} = - p$

(4) $\tau_{xy} = H(D).D$

(5) $\tau_{xz} = 0$

(6) $\tau_{yz} = 0$

τ_{xx}, τ_{yy}, τ_{zz}, sont les contraintes normales,
τ_{xy}, τ_{xz}, τ_{yz}, sont les contraintes de cisaillement,

p = pression hydrostatique,

D = gradient de vitesse : $D = \dfrac{dv_x}{dy}$,

F(D), G(D), H(D) sont des fonctions de D déduites de mesures expérimentales.

L'équation principale, dans le cas de l'écoulement d'un liquide, est la relation (4) qui, dans le cas idéal, se ramène à :

$$\tau = D\eta ,$$

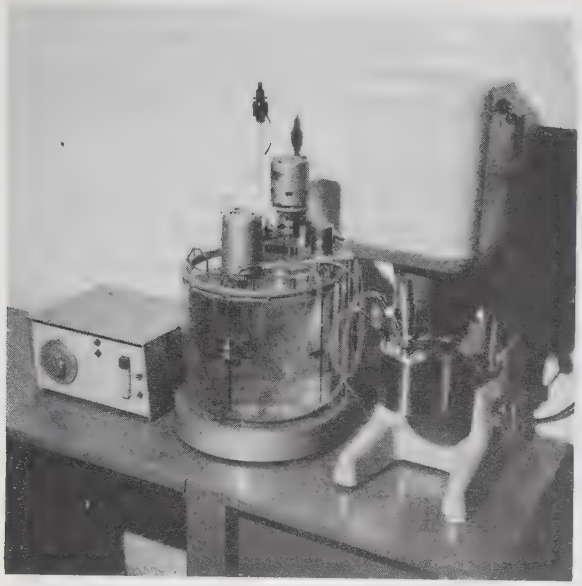
relation de NEWTON, où η représente la viscosité dynamique en poises ou dynes. sec.cm^{-2}, D est exprimé en sec^{-1}, et τ en dynes/cm^2.

Elle reste actuellement la plus importante dans le domaine pratique ; c'est sur elle que nous allons baser nos mesures.

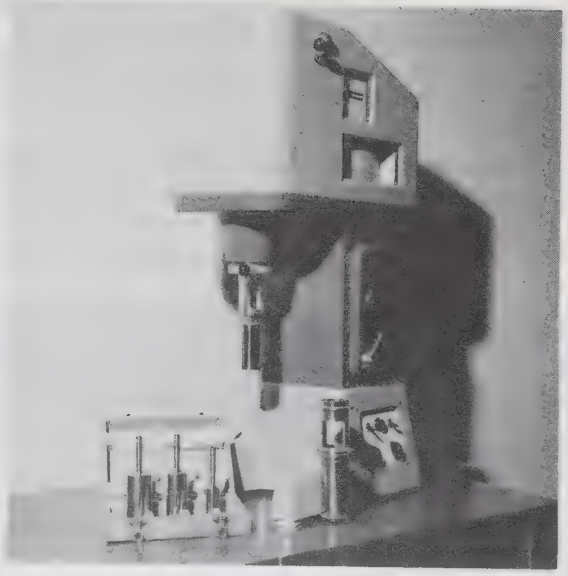
1°) METHODE INSTRUMENTALE de DETERMINATION du COMPORTEMENT RHEOLOGIQUE des POLYMERES en SOLUTION.

a) Appareillage.

Nous avons utilisé, pour effectuer notre étude, un viscosimètre rotatif "RHEOTEST". La solution aqueuse de floculant dont le comportement rhéologique doit être mesuré, se trouve dans l'espace annulaire d'un système à cylindres coaxiaux.



Vue d'ensemble de l'appareillage
(bain thermostatique - Rhéotest)



Photographie du viscosimètre
rotatif (Rhéotest)

Le cylindre extérieur creux est fixe et employé comme récipient de mesure. Afin d'assurer une température uniforme, le cylindre est entouré d'un réservoir de température relié à un thermostat contenant un liquide de circulation.

Le cylindre rotatif intérieur est relié à l'arbre de mesure par un ressort cylindrique hélicoïdal, dont la déviation sert à mesurer le couple de rotation agissant sur le cylindre intérieur. La déviation est enregistrée par un potentiomètre, et grâce à cela, la grandeur du rapport partiel du courant influence l'indication de l'instrument à bobines croisées. La valeur enregistrée de l'instrument à bobines croisées est proportionnelle au couple de rotation et, par suite, à la tension de cisaillement et à la viscosité.

L'entraînement du rhéotest est effectué à l'aide d'un engrenage à changement de vitesse à 12 étages, par un moteur synchrone à commutation de polarité, ce qui permet de choisir au total 24 vitesses de déformation (voir figures page 52).

b) Solutions aqueuses de polymères utilisées.

Les propriétés rhéologiques des solutions aqueuses polymériques dépendent de la concentration molaire, du poids moléculaire, et de l'ensemble des effets électro-visqueux.

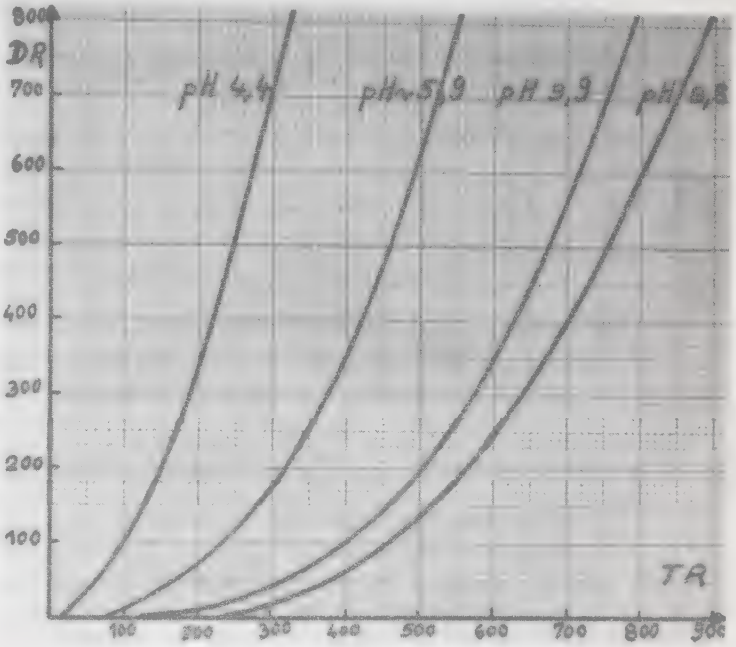
Nous avons employé pour nos mesures, des solutions aqueuses à 1 % de produits non ioniques type PAM (polyacrylamide) (M = 5 à 6 millions) et de composés anioniques obtenus par hydrolyse partielle au moyen d'un caustique, comme la soude, de la PAM de base. (leur degré d'ionicité était respectivement de 30, 25 et 14 %). M = 5 millions.

c) Principe de mesure.

Les diagrammes de variation de τ (contrainte de cisaillement) en fonction du gradient de vitesse (D) ont été établis pour les diverses solutions polymériques, à une température fixe de 25° C., et pour une large gamme de pH.

Les courbes obtenues, ou rhéogrammes (voir fig. page 53), sont caractéristiques des substances pseudo-plastiques ; elles présentent un seuil d'écoulement, ou seuil de BINGHAM. De plus la viscosité dépend non seulement du gradient de vitesse D, mais aussi de la durée d'écoulement. Ce phénomène est plus connu sous le nom de Thixotropie.

La mesure de la viscosité η apparente a été effectuée, pour les différents pH, à partir de ces rhéogrammes, en se plaçant à un D de vitesse bien déterminée, ici 729 sec^{-1}, (la valeur de la viscosité apparente étant égale à la pente de la tangente à la courbe tracée).



d) Résultats expérimentaux.

Les différentes valeurs de η obtenues sont rassemblées dans le tableau suivant (valeurs exprimées en centipoises).

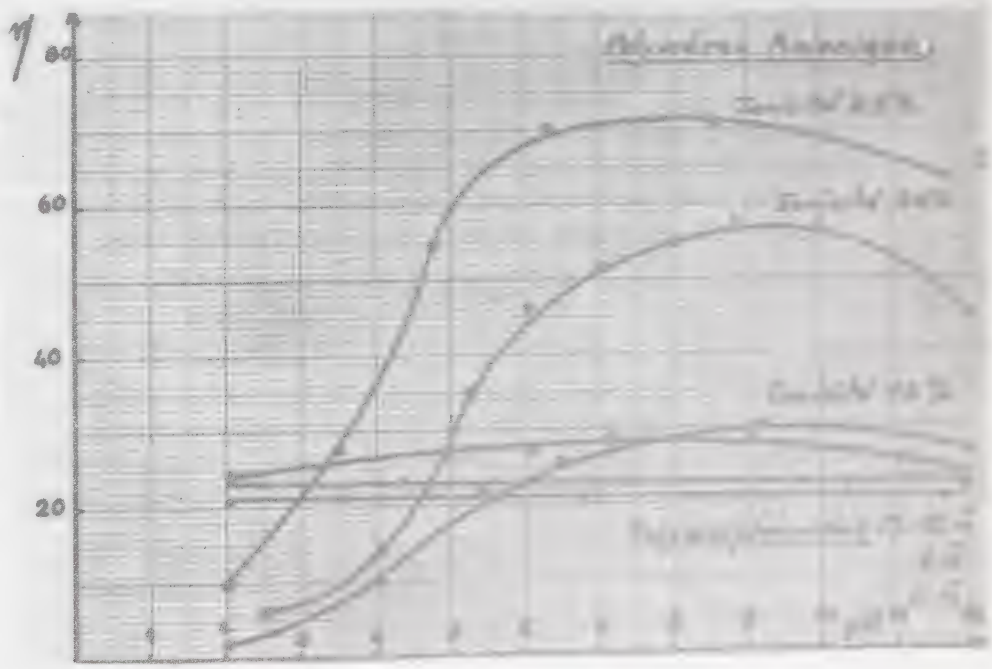
Solution aqueuse de polymère à 1 %	Nature	Valeurs de (c. poises)					
Polyacrylamide (A) (M = 5 millions)	non ionique	pH	2,0	4,7	5,4	6,8	11,8
			21,1	21,5	21,2	21,1	20,7
Polyacrylamide (B) (M = 5 millions)	non ionique	pH	2,4	4,3	7,4	10,3	11,9
			23,3	23,0	23,3	22,6	23,3
Polyacrylamide hydrolysée ionicité = 30 %	Anionique	pH	2,5	4,4	5,9	7,0	8,0
			8	14,5	47,9	52,4	55,0
		pH	8,8	9,9	12,0		
			58,4	57,4	46,0		

Solution aqueuse de polymère à 1 %	Nature	Valeurs de (c.poise)					
Polyacrylamide hydrolysée, ionicité = 25 %	Anionique	pH	2	3,4	4,7	6,3	8,6
			10	26,4	55,0	70,9	71,7
		pH	11,7				
			64,9				
Polyacrylamide hydrolysée, ionicité = 14 %	Anionique	pH	2	4	5,3	6,5	8,21
			3	10,5	22,6	24,45	28,2
		pH	9,45	12			
			28,7	26,4			

A partir de ce tableau de mesures, nous avons établi les courbes de variation $\eta = f(pH)$ pour les différents réactifs en solution de 1 % utilisés (voir graphique page 54). Ces courbes indiquent que :

- dans le cas des polymères non ioniques, l'influence du pH sur la viscosité apparente est très faible et pratiquement nulle,
- dans le cas des polymères anioniques, la viscosité apparente présente de grosses fluctuations sous l'influence du pH. La viscosité apparente est maximum pour des domaines de pH de l'ordre de 8 à 9, puis s'abaisse très vite lorsque le pH devient acide, et présente en outre une légère décroissance pour des pH très alcalins supérieurs à 11.

Courbe de variation de la viscosité des solutions polymériques en fonction du pH.



2°) - INTERPRETATION des RESULTATS EXPERIMENTAUX. MECANISME d'ACTION des POLYMERES ANIONIQUES.

Un facteur extrêmement important, dans le choix d'un floculant approprié, est la connaissance de la manière dont la présence de groupes ionisés peut affecter les propriétés floculantes du polymère ; on arrive donc à se demander ce à quoi l'on peut attribuer les variations énormes de η constatées en analysant les courbes $\eta = f(pH)$ des polymères non ioniques et anioniques.

Il semble qu'on puisse les attribuer à trois effets intervenant avec plus ou moins de force sur la viscosité apparente :

a) le premier consiste en un changement de l'atmosphère ionique entourant le polymère ;

b) le second est la compression partielle de la double couche électrique, c'est-à-dire du nuage ionique autour du groupement chargé, provoquant un affaiblissement de la répulsion électrostatique,

c) l'effet le plus important résulte de l'influence du pH dans le changement de la configuration de la chaîne macromoléculaire par suite de l'ionisation des groupes carboxyliques.

(Théorie détaillée des "Effets électrovisqueux" par EIRICH).

Pour de faibles valeurs de pH :

La dissociation des groupes carboxyliques CO_2H est réduite, et la chaîne du polymère, dans ce cas, est porteuse de peu de charges électriques. On note une diminution de la viscosité apparente, due essentiellement au fait que la macromolécule a une forte tendance à l'enroulement. Les polymères acryliques étant formés de chaînes flexibles capables de se plier, de se déformer, on peut penser qu'il y a tendance à l'association, par formation de liaisons hydrogène, entre les groupes hydroxyles OH ou amides $CONH_2$ adjacents, ce qui amène naturellement un enroulement intramoléculaire du polymère en solution.

Une liaison intramoléculaire de ce type jouera un rôle très néfaste par le fait que, d'une part, elle peut inactiver des groupements actifs possédant une certaine affinité latente pour les surfaces solides, et que, d'autre part, elle diminue fortement la longueur effective de la macromolécule en solution, ce qui, -si l'on admet le schéma proposé par HEALY-LaMER,- rend très improbable la formation de ponts entre particules par un mécanisme de réticulation.

Pour des valeurs de pH élevées, supérieures à 11 :

La décroissance de la viscosité apparente peut s'expliquer par l'influence des deux premiers effets d'électroviscosité. Il se produit en effet un changement des contre-ions dans l'environnement immédiat des groupes fonctionnels de la chaîne, ainsi qu'une modification de la densité de charge sur la chaîne macromoléculaire ; il y a en outre compression de la double couche de HELMHOLTZ.

L'aspect des courbes $\eta = f(pH)$ montre un maximum dans les zones de pH voisines de 7 à 9. Les maxima de viscosité des solutions polymériques caractérisent les configurations déroulées de la chaîne macromoléculaire, provoquée par la répulsion des charges de même nom des groupes dissociés.

Une telle configuration linéaire est la plus favorable à la formation de ponts entre particules adjacentes, et permet donc la floculation maximale.

La pente des courbes $\eta = f(pH)$ semble également être une caractéristique représentative du degré d'ionicité des divers réactifs floculants. L'anionique à 14 % d'ionicité se montrera beaucoup moins actif que les deux substances à maximum 25 et 30 % d'ionicité qui, grâce à une extension maximum de la chaîne, sont des floculants d'une efficacité remarquable ; ce qui est nettement mis en évidence par les tests de sédimentation.

La configuration linéaire de la macromolécule de polymère, liée aux répulsions électrostatiques des groupements actifs ionisés, est donc un facteur extrêmement important de la floculation. Elle détermine l'efficacité floculante d'un produit. Cependant, il est apparu que le polyacrylate de sodium est un agent floculant beaucoup moins efficace que les polyacrylamides partiellement hydrolysées, et même que la polyacrylamide non ionique, ce qui semble a priori contradictoire.

Nous en donnerons l'explication suivante : pour que la floculation s'effectue, il faut, condition première, que la chaîne macromoléculaire puisse s'adsorber à la surface des particules chargées négativement. Cette adsorption sera gênée par les répulsions électrostatiques entre les surfaces argileuses et les groupements carboxyliques portant une charge de même signe, de sorte que si une adsorption se produit, elle ne pourra s'effectuer que par l'intermédiaire de groupes amides actifs disposés le long de la chaîne du polyélectrolyte.

Il est évident, en outre, que l'adsorption sera d'autant plus contrariée que le potentiel zêta des particules est plus négatif, et que la chaîne macromoléculaire est plus ionisée ; d'où l'explication de la faible activité de l'acide polyacrylique.

D'autre part, la polyacrylamide pure, même de masse élevée, est moins efficace (à faible dose surtout) qu'une polyacrylamide de degré d'ionicité bien défini ; les tests de sédimentation le prouvent parfaitement.

Il faut en effet, pour que la phase de réticulation entre particules contiguës puisse se réaliser, que les chaînes de polymères dont certains segments sont adsorbés, s'étendent dans le milieu de dispersion, ce qui implique la présence de groupements ionisés le long de la chaîne, permettant l'extension de celle-ci par suite de répulsions électrostatiques.

Il semble donc que l'introduction de groupements ionisés, à intervalles réguliers, dans la chaîne du polymère serve uniquement à modifier la configuration de la macromolécule, sans jouer un rôle direct dans l'adsorption, ce qui est bien démontré par l'accroissement prononcé de la viscosité dynamique des solutions polymériques traitées par un caustique.

Pour avoir une bonne floculation, il faudra satisfaire deux impératifs opposés, intervenant chacun dans l'une des deux phases du mécanisme de floculation, c'est-à-dire employer une chaîne dont le degré d'ionicité est relativement faible pour permettre l'adsorption préliminaire, tout en étant suffisamment élevé pour provoquer l'extension du polymère.

Les résultats des tests de sédimentation confirmés par les propriétés rhéologiques des polymères en solutions aqueuses, concordent pour indiquer que les meilleurs floculants anioniques du type Polyacrylamide partiellement hydrolysée, sont ceux possédant un degré d'ionicité voisin de 25 à 30 % (la molécule porte un groupement ionisé pour 3 à 4 non ioniques).

L'effet de la floculation du polymère dépend donc de la façon dont il est adsorbé sur la surface de la particule ; et l'adsorption, phase préliminaire indispensable, dépend du degré de dissociation des groupes ioniques, ainsi que de l'éloignement, ou mieux, de la répartition des groupes actifs formant les liaisons simultanées entre plusiers particules d'argile.

Dans le cas de suspensions colloïdales dont le potentiel zêta est faiblement ou moyennement négatif (cas des argiles en général), l'avantage retiré, dans l'utilisation des polymères anioniques de degré d'ionicité bien défini (25 à 30 %), par rapport aux polyacrylamides pures, réside dans la diminution des associations intermoléculaires entre les H des groupes actifs favorisant l'enroulement de la chaîne de la macromolécule ; la configuration linéaire du polymère permettant un meilleur processus de pontage ou de réticulation entre les particules contiguës.

*

* *

C - COMPORTEMENT d'une SUSPENSION COLLOIDALE de KAOLIN en FILTRATION.

Une autre méthode de laboratoire, à présent courante dans l'appréciation de l'efficacité floculante des divers polymères, consiste à utiliser le processus de filtration. Nous désignerons cette opération de filtration par l'appellation de "filtration en gâteau", ce que les Anglo-Saxons désignent sous le nom de "Cake filtration" ; la préposition "sur" rappelant que la séparation des phases solide-liquide de la suspension filtrée s'effectue sur un tissu filtrant, ou autre membrane métallique similaire, qui joue le rôle de support mécanique du gâteau qui se dépose.

Afin de pouvoir comparer le comportement des boues préalablement floculées par un polymère, une importance toute spéciale s'attache à la détermination de grandeurs caractéristiques comparables. Les paramètres utilisés sont la résistance spécifique à la filtration et la compressibilité du gâteau obtenu, que l'on définit à partir des équations générales de filtration.

I - THEORIE de la FILTRATION - LOI d'ECOULEMENT d'un LIQUIDE dans un MILIEU POREUX.

Le développement des équations de filtration a pour origine les travaux de POISEUILLE et ceux de DARCY qui, au siècle dernier, ont établi une loi expérimentale de l'écoulement d'un liquide dans un milieu poreux. Cette loi exprime que la vitesse d'écoulement du liquide à travers un lit (c'est-à-dire le débit instantané de filtrat par unité de surface) est proportionnel à la perte de charge (ΔP) et inversement proportionnel à la résistance R du milieu poreux :

$$\frac{1}{S}\frac{dV}{dt} = \frac{\Delta P}{\eta R}$$

où S = surface filtrante (cm^2),
ΔP = gradient de pression appliqué (baryes),
η = viscosité (poises),
R = résistance globale à la filtration (cm^{-1}), égale à la somme des résistances du gâteau et de la membrane filtrante,
$R = Rg + Rm$,
V = volume du filtrat (cm^3),
$\frac{dV}{dt}$ = vitesse d'écoulement instantané du liquide à travers le lit ($cm^3 . sec^{-1}$),

Rg est fonction de la masse de gâteau déposée par unité de surface (m), elle-même proportionnelle à la masse de gâteau déposée par cm^3 de filtrat (m'), et d'un coefficient de proportionnalité α , résistance spécifique à la filtration (cm/g), qui est la quantité du gâteau correspondant à 1 g de produit sec, déposée par cm^2 de surface :

$$Rg = \frac{m}{S} = \alpha \frac{m' V}{S}$$

L'équation différentielle générale de filtration établie par CARMAN (80) est de la forme suivante :

$$\frac{1}{S}\frac{dV}{dt} = \frac{\Delta P}{\eta\left(\frac{\alpha m'}{S} V + R_m\right)}$$

L'intégration de cette équation à pression constante conduit à l'équation classique de RUTH (83) :

$$\frac{t}{V} = \frac{\eta \cdot \alpha \cdot m'}{2 \Delta P \quad S^2} V + \frac{\eta \quad R_m}{S \quad \Delta P}$$

qui peut être considérée comme une équation linéaire du type y = ax + b

$$\frac{t}{V} = KV + K'$$

II - TECHNIQUE EXPERIMENTALE

a) Principe de mesure.

Détermination de la résistance spécifique à la filtration.

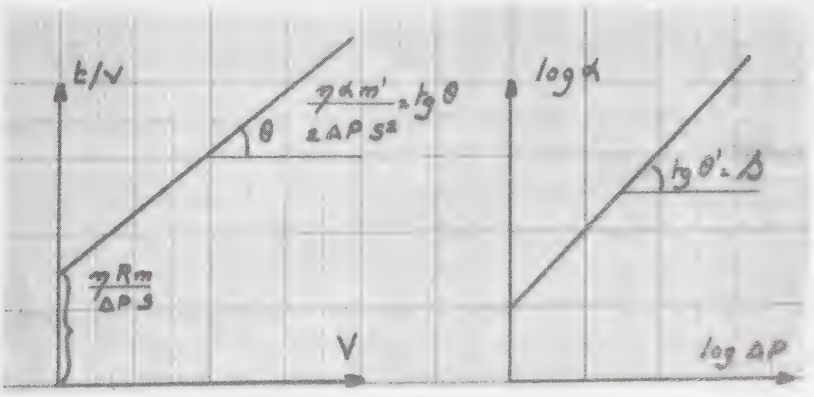
Par mesure des volumes de filtrat à intervalles de temps réguliers, nous pouvons graphiquement représenter t/V = f(V), d'où l'obtention d'une droite de pente K, dont on peut tirer la résistance spécifique à la filtration :

$$\alpha = \frac{2 \; K \; P \; S^2}{m'} \quad \text{(voir figure)}.$$

L'intersection de la droite avec l'axe vertical est égale en outre à K', ce qui permet la détermination de R_m , qui se situera en général constante, pour tous les essais, à une pression donnée si on travaille dans des conditions bien contrôlées.

Détermination de la compressibilité.

La variation de α du gâteau filtrant avec l'augmentation de pression nous donnera une indication de la compressibilité du gâteau, qui peut être



étudiée en établissant la courbe log = f(log Δ P) pour des pressions variables. Pour la plupart des suspensions, à chaque pression Δ P correspond une résistance spécifique. On admet que la loi de variation de α en fonction de Δ P est de la forme :

$\alpha = \alpha_0 + \alpha' P^s$ (s = facteur de compressibilité, qu'on détermine expérimentalement en effectuant des essais à différentes pressions, c'est-à-dire en établissant la courbe log α = f(log Δ P)). Le coefficient "s" n'est autre que la pente de la droite obtenue.

b) Appareillage utilisé.

Nous utilisons un filtre monodisque "Seitz" comportant un réservoir d'une capacité de 10 litres. Le disque filtrant, de section 300 cm^2, est constitué par une toile en acier inoxydable d'ouverture 35 microns. La partie supérieure de l'appareil, raccordée à une bouteille d'air comprimé, est munie d'un détendeur permettant d'ajuster une pression constante dont la valeur peut être fixée entre 0 et 3 kg/cm^2.

Le filtrat est recueilli dans une éprouvette graduée de 2 litres.

(vue de l'installation de filtration)

III - RESULTAT EXPERIMENTAUX

Les essais ont été effectués sur une pulpe de kaolin de concentration de 100 g/l de matière sèche.

a) Influence d'un traitement préalable de floculation - Détermination des polymères les plus efficaces en filtration.

Les résultats de ces essais sont donnés au tableau I ci-après.

$\Delta P = 1$ kg/cm^2.

Concentration de la solution floculante = 10 mg/l

Paramètre directeur α en 10^9 cm/g

Tissu filtrant : (ouverture 35 microns)

Tableau 7

Nature des polymères utilisés	Caractéristiques physico-chimiques	Résistance spécifique (10^9 cm/g)	Rendement de filtration %	Humidité du gâteau %	R_g ($10^9 cm^{-1}$)	R_m ($10^9 cm^{-1}$)
Floculants non ioniques	Polyacrylamide (A) (M = 5 millions)	177	95,4	37,6	164	négligeable
	Polyacrylamide (B) (M = 6 millions)	197	94	36,6	183,9	"
	Polyacrylamide (C) (M = 12 millions)	210	92,4	35,1	187	"
	Polyacrylamide (D) (M = 3 millions)	202	92,3	35,3	186	"
	Polyacrylamide de laboratoire (E) (M = 1 million)	204	92,3	35,4	188,6	"
Floculants anioniques	Polyacrylamide partiellement hydrolysée (F) (M = 5 millions) 30 % d'ionicité	136	96,3	40,6	130	"
	Polyacrylamide partiellement hydrolysée (G) (M = 5 millions) 25 % d'ionicité	136,5	96,7	36,5	130,5	"
	Copolymère acrylamide-acrylate (H) (M = 5 millions) 50 % d'ionicité	139,5	94	36,5	131,2	"
Floculants cationiques	Polyvinylamine (I) (M = 1 million)	132,5	93	37,2	123,6	"
	Polyéthylèneimine (J) (M = 350.000)	148	92	36,5	136,3	

b) Influence de la variation du gradient de pression ΔP sur des suspensions de kaolin floculées.

Tableau II.

Paramètre directeur : $\alpha\ 10^9$ cm/g
Tissu filtrant : ouverture de 35 microns
Dose : 10 mg/l

Nature du polymère utilisé	Caractéristiques chimiques	Variation du gradient de pression, ΔP, en kg/cm^2					
		0,5	1	1,5	2	2,5	3
Non ionique	Polyacrylamide, M = 5 $\overline{M}$	171	177	223	275	296	295
Anionique	Polyacrylamide partiellement hydrolysée (ionicité 30 %) M = 5 millions	112	162	167,5	187	212	232
Cationique	Polyvinylamine M = 1 million	114	132,5	167	168	198,5	213

c) Influence de la concentration de la solution floculante dans le processus de filtration.

Tableau III.

Paramètre directeur : $\alpha\ 10^9$ cm/g
ΔP = 1 kg/cm^2

Nature du polymère	Caractéristiques chimiques	Dose du polymère en mg/l				
		2	5	10	15	20
Non ionique	Polyacrylamide (M = 5 millions)	289	256	177	229	251
Anionique	Polyacrylamide partiellement hydrolysée à 30% d'ionicité (M = 5 $\overline{M}$)	271	223	136	23	20
Cationique	Polyvinylamine (M = 1 million)	241	220	132	126	125
Boue brute ..... 262.10^9 cm/g						

Interprétation des résultats expérimentaux

1°) Les essais de filtration ont été effectués sur des pulpes de kaolin floculées par 10 mg/l de polymères synthétiques différents par leurs propriétés physico-chimiques, leur nature, leur poids moléculaire.

L'utilisation d'une pression constante de 1 kg/cm^2 a permis l'établissement de courbes $t/V = f(V)$, qui sont des droites dont les prolongements coupent les axes au voisinage de l'origine (voir fig. p. 66). Il en résulte que le facteur R_m est négligeable devant R_g. Souvent, par suite de l'incertitude qui existe dans la détermination de l'instant initial de mesure, l'interpolation des droites conduit à une valeur négative de R_m.

Les pentes des droites ont permis de calculer les valeurs de la résistance spécifique à la filtration pour les divers polymères. Ces valeurs sont rassemblées dans le tableau I.

Nous constatons, en accord avec les autres auteurs, que l'utilisation d'une floculation préalable permet une remarquable augmentation de la capacité du filtre. La cause principale de cette augmentation provient de l'effet du polymère sur la structure du gâteau du filtre qui, après adjonction du floculant, devient poreuse.

La résistance spécifique à la filtration du gâteau formé sera en outre indépendante de la nature et des caractéristiques du tissu, ($R_m \ll R_g$) ; c'est en effet le gâteau lui-même, après un temps relativement bref correspondant à la formation des premières couches de sédiment, qui joue le rôle de milieu filtrant, sa structure imposant la vitesse de filtration.

Tous les additifs employés diminuent le coefficient α, et permettent d'améliorer la filtration de la suspension de kaolin. Les meilleures performances ont été obtenues avec des floculants anioniques et cationiques, qui multiplient la vitesse de filtration par les rapports

$$Q_F = \sqrt{\frac{\alpha \text{ boue brute}}{\alpha \text{ boue floculée}}}$$ mentionnés ci-dessous :

Valeurs de Q pour une dose de 10 mg/l

Nature du polymère	Caractéristiques	Valeur du facteur Q
Non ionique	Polyacrylamide (M = 5 $\overline{M}$)	$Q = \sqrt{\frac{262 \cdot 10^9}{177 \cdot 10^9}} \simeq 1,22$
Polymère **anionique**	Polyacrylamide partiellement hydrolysée, ionicité 30 % (M = 5 millions).	$Q = \sqrt{\frac{262 \cdot 10^9}{136 \cdot 10^9}} \simeq 1,42$
Cationique	Polyvinylamine (M = 1 $\overline{M}$)	$Q = \sqrt{\frac{262 \cdot 10^9}{132,5 \cdot 10^9}} \simeq 1,42$

Le traitement de floculation a une action très favorable sur le rendement du processus de filtration, où il permet la diminution de la teneur en produits solides dans le filtrat (obtention de rendements $\geqslant$ 96 %).

Quant à la teneur en eau du gâteau du filtre, on peut dire qu'elle n'est pas entièrement significative. La teneur en eau, qui devrait habituellement être diminuée, semble au contraire avoir augmenté.

Nous avons également remarqué que les performances de filtration obtenues par l'utilisation de polyacrylamides de masses moléculaires croissantes augmentaient, pour passer par un maximum pour un produit de M = environ 5 millions.

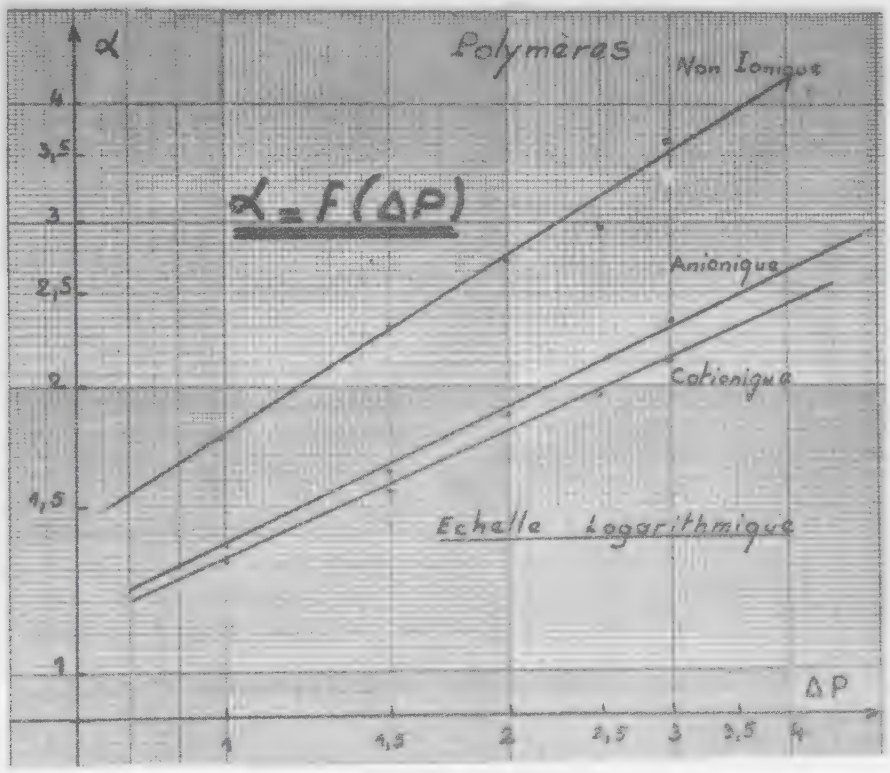
HELLER et PUGH (44) ont suggéré que la diminution de floculation **observée à** un poids moléculaire élevé (c'est-à-dire supérieur à 5 millions) pouvait être due à une "stabilisation stérique", dans laquelle les segments étendus peuvent être tellement longs que la distance de rapprochement la plus faible, entre particules adjacentes, peut être réduite au point que leur énergie thermique risque d'être supérieure à leur énergie potentielle négative.

Il est évident que ce mécanisme de stabilisation stérique est en général complémentaire de l'effet de recouvrement de la surface résultant de la forte augmentation de la chaîne macromoléculaire qui, par suite des associations intra-moléculaires, peut entourer complètement la particule minérale, en empêchant ainsi tout mécanisme de pontage.

2°) Nous avons effectué des essais de filtration à 6 pressions différentes (de 0,5 à 3 kg/cm^2), en utilisant des pulpes floculées par le meilleur polymère de chaque type de floculant (dose constante de 10 mg/l).

Les courbes t/V = f(V) sont des droites, dont les pentes permettent la détermination de α pour chaque essai. Les valeurs obtenues sont transcrites dans le tableau II.

Les résultats enregistrés nous montrent que la résistance spécifique est une fonction du gradient de pression ΔP appliqué, et croît avec l'augmentation de ΔP, d'où l'intérêt d'opérer à basse pression, car des valeurs élevées de ΔP semblent préjudiciables à l'effet de floculation.



Nous avons tracé les courbes $\alpha = f(\Delta P)$ en coordonnées logarithmiques (voir graphique ci-dessus). Dans le domaine de 1 à 3 kg/cm^2, nous obtenons sensiblement des droites dont les pentes traduisent la compressibilité des gâteaux filtrants. Les coefficients de compressibilité "s" des différentes pulpes floculées (dose de 10 mg/l de polymère) sont variables suivant la nature du floculant utilisé.

Les valeurs trouvées sont s = (0,66) ; (0,5) ; (0,45) pour des pulpes floculées respectivement par une polyacrylamide, un copolymère acrylate-acrylamine d'ionicité 30 %, et une polyvinylamine type cationique.

Ce paramètre de compressibilité rend compte du fait qu'une bonne filtration relève non de la taille du floc lui-même, mais de sa cohésion, qui est fonction des forces de liaisons unissant les particules adjacentes agglomérées. Il semble que les forces d'origine électrostatique sont susceptibles d'avoir une action beaucoup plus déterminante, sur la cohésion de l'agglomérat formé, que les forces chimiques faisant intervenir le mécanisme de pontage polymère-particules.

Ceci est surtout significatif dans le processus de floculation par les polyacrylamides non ionogènes, qui permettent d'obtenir un floc extrêmement volumineux, déformable, donc fragile.

3°) Les traitements préalables de floculation par des adjonctions croissantes de polymères (2 à 20 mg/l) diminuent, d'une manière plus ou moins notable, la résistance spécifique à la filtration α , augmentant ainsi le débit d'un filtre donné (voir tableau III). Comparativement à une boue de kaolin non floculée, la réduction de la valeur numérique de α peut être très importante (par exemple, pour une dose de 15 mg/l d'anionique, α est diminué de près de 12 fois).

Les vitesses de filtration des suspensions argileuses floculées (dose 15 mg/l) peuvent être nettement améliorées, c'est-à-dire multipliées par un facteur Q_F voisin de 1,5 et 3,3, respectivement, pour les polymères cationique et anionique utilisés.

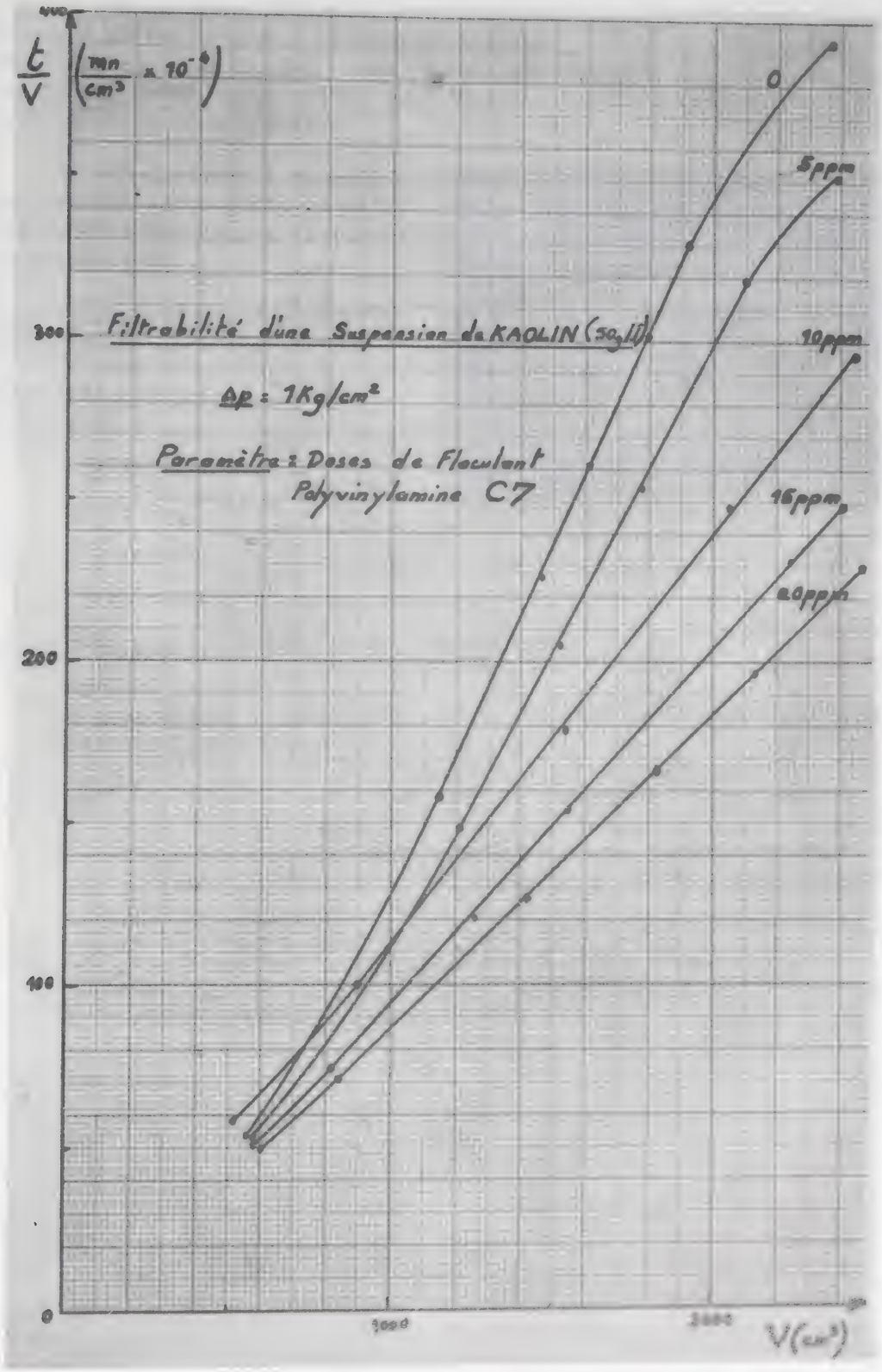
Il semble cependant qu'à partir d'une dose ajoutée de 20 mg/l de polymère, la vitesse de filtration ne soit plus grandement améliorée ; on aboutit à une sorte de palier de performance, qui se manifeste d'ailleurs beaucoup plus vite encore si l'on utilise des polymères non ioniques type polyacrylamide.

On peut expliquer ce fait, pour les polymères dérivés de la polyacrylamide, par l'effet de recouvrement de surface des particules de plus en plus important au fur et à mesure que la concentration du polymère augmente, d'où une certaine limitation dans le processus de "pontage" par liaisons H.

Dans le cas des polymères cationiques, une adjonction trop forte de floculant peut provoquer une légère inversion des charges des colloïdes agglomérés, d'où une légère dispersion à l'origine du manque de cohésion du floc formé préalablement.

Détermination de la résistance spécifique de filtration

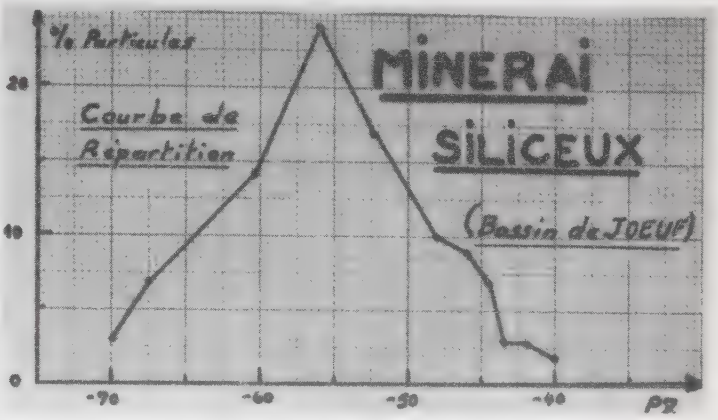
Courbe $t/V = f(V)$ à $\Delta P = 1$ kg/cm^2 constant.



FLOCULATION d'un MELANGE HETEROGENE de PARTICULES HYDROPHOBES -MINERAI de FER SILICEUX-

Nous avons effectué, avec une suspension synthétique plus complexe (minerai de fer siliceux finement pulvérisé), renfermant à peu près tous les constituants minéraux des boues et eaux résiduaires, une étude de floculation identique, basée comme précédemment sur les tests de sédimentation freinée et de filtration sous pression.

Nous avons à nouveau utilisé une large gamme de polymères non ionogènes, anioniques et cationiques.



Caractérisation de la suspension employée.

— Composition chimique des particules :

Fe_3O_4 ..... 32,7 %

$Si\ O_2$ 52,9

CaO 8,1

Al_2O_3 5,1

— Propriétés physico-chimiques des particules :

Densité moyenne 3,1

Granulométrie : toutes les particules sont inférieures à 35 microns.

Potentiel zêta moyen des particules :

- 56 mV, déterminé à partir d'une courbe de répartition effective sur 100 particules. Notre appareil de mesure (zêta meter) ne nous a pas permis de déterminer le potentiel zêta relatif à chaque constituant du mélange, mais un potentiel moyen de l'ensemble des particules.

Le liquide de dispersion était, comme précédemment, l'eau du laboratoire, de pH = 7 environ, et de résistivité = 3992 ohms.cm.

I. COMPORTEMENT de la SUSPENSION FLOCULEE en DECANTATION - TESTS de SEDIMENTATION.

a) Résultats expérimentaux.

Nous avons appliqué la vieille méthode de COE-CLEVENGER déjà décrite. Les essais ont été effectués sur des pulpes de concentration 100 g/l floculées par les polymères les plus typiques de chaque classe de floculants.

Les valeurs de v_o (cm/min.), pour les doses croissantes d'additifs (en mg/l) sont données dans le tableau ci-après. La vitesse d'agitation de la suspension traitée a été fixée à 30 t/min. pour une durée t = 3 minutes.

Valeurs de v_o (cm/min.)

Boue de minerai brute sans traitement : v_o = 1,25 cm/min.

Nature des Polymères	Caractéristiques	Dose de réactif ajoutée, mg/l					
		2	3	5	7	10	15
Non ioniques	Polyacrylamide (M = 5 $\overline{M}$)	3,75	5,0	7,65	10,4	14,5	-
	Polyacrylamide (M = 6 $\overline{M}$)	3,15	4,6	6,9	-	11,75	13,7
	Polyacrylamide (M = 12 $\overline{M}$)	3,0	3,6	4,1	7,6	9,6	-
Anioniques	Polyacrylamide partiellement hydrolysée, ionicité 30 % (M = 5 $\overline{M}$)	2,4	2,65	4,4	-	5,7	8,6
	Polyacrylamide partiellement hydrolysée, ionicité 25 % (M = 5 $\overline{M}$)	2,4	2,6	3,65	3,85	5,1	6,5
Cationique	Polyvinylamine (M = 1 $\overline{M}$)	1,95	2,15	2,35	-	2,5	-

Interprétation des résultats :

Les mesures du taux de sédimentation initial (paramètre de comparaison v_o par rapport à la boue brute) nous ont indiqué qu'un traitement préalable de floculation par tous les polymères améliore, d'une façon très nette, la décantation d'une suspension de particules micro-cristallines même hétérogène.

Afin de pouvoir effectuer la classification des divers additifs, et de déterminer le floculant le plus efficace, nous avons rassemblé dans un tableau les valeurs $k = \frac{v_o \text{ avec floculant}}{v_o \text{ sans floculant}}$ caractérisant l'amélioration des performances de sédimentation, et cela pour des doses de 2, 5 et 10 mg/l.

Valeurs du facteur k

Polyélectrolytes	Nature	Dose de polymère mg/l		
		2	5	10
Polyacrylamide, M = 5 $\overline{M}$	Non ionogène	3	6,1	11,6
" M = 6 $\overline{M}$	" "	2,5	5,5	9,4
" M = 12 $\overline{M}$	" "	2,4	3,3	7,7
Polyacrylamide hydrolysée ionicité 30 % M = 5 $\overline{M}$	Anionique	1,9	3,5	4,6
Polyacrylamide hydrolysée ionicité 25 % M = 5 $\overline{M}$	"	1,9	3,0	4,0
Polyvinylamine M = 1 $\overline{M}$	Cationique	1,6	1,9	2

Les meilleurs résultats de décantation ont été obtenus dans ce cas, non pas avec des polymères cationiques ou anioniques (cas des argiles), mais avec des polyacrylamides pures non ioniques. Ces observations concordent avec les essais effectués dans nos laboratoires sur des suspensions de quartz, et confirment la suggestion émise par C. KANE, B. LINDFORD et LaMER, à savoir que les particules fortement électronégatives étaient sensibles essentiellement à l'action des polyacrylamides.

Les particules constituant notre suspension hétérogène de caractère hydrophobe présentent un potentiel zêta moyen d'environ - 56 mv. Il nous semble donc possible de suggérer que l'efficacité floculante des divers polymères synthétiques est fonction de la nature et des caractéristiques physico-chimiques (notamment du potentiel zêta) des particules en suspension. La silice, substance prédominante, particulièrement électronégative, oriente donc la floculation de l'ensemble.

La meilleure aptitude d'agrégation des polyacrylamides peut s'expliquer de la manière suivante :

Etant donné que les groupements ioniques avaient pour unique fonction de provoquer l'extension des chaînes, il est clair que la concentration ionique maximale sur la chaîne pouvant être tolérée sans qu'il y ait interférence avec l'adsorption des groupes amides, variera selon le potentiel zêta de la surface solide, c'est-à-dire que la particule minérale à potentiel zêta faible pourra adsorber un polymère fortement anionique, et vice versa. Il y a donc vraisemblablement existence d'un "potentiel zêta négatif limite", au-delà duquel la floculation devient problématique.

II - COMPORTEMENT de la SUSPENSION FLOCULEE en FILTRATION SOUS PRESSION.

La technique expérimentale est identique à celle employée auparavant. Les essais ont été effectués sur des pulpes floculées par les différents polyélectrolytes (concentration 100 g/l).

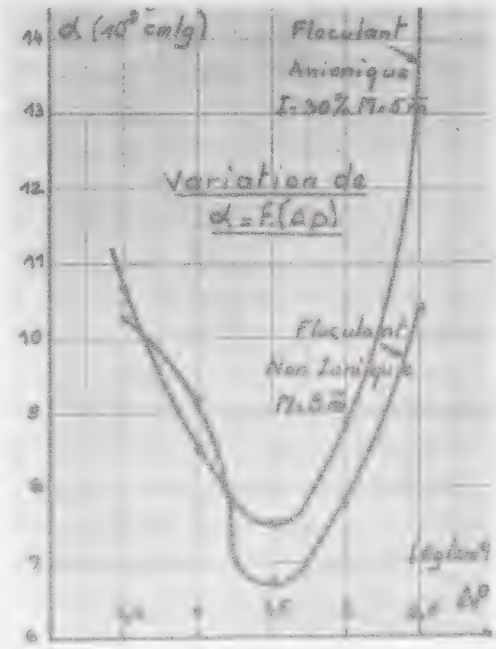
a) Influence de la variation de ΔP sur des pulpes de minerai siliceux floculées.

Le paramètre directeur est α, en 10^9 cm/g
La toile filtrante a une ouverture de mailles de 35 microns
La concentration des solutions polymériques floculantes est de 10 mg/l.

Tableau I - Valeurs de α (en 10^9 cm/g)

Nature du polymère	Caractéristique chimique	Variation de pression ΔP (kg/cm^2)				
		0,5	1	1,5	2	2,5
Non ionique	Polyacrylamide M = 5 $\overline{M}$	10,3	9,2	6,7	7,8	10,4
	" M = 6 $\overline{M}$	15,3	11,9	8,7	8,8	13,2
Anionique	Polyacrylamide partiellement hydrolysée ionicité 30 %, M = 5 $\overline{M}$	10,7	8,5	7,5	8,9	14,8
Cationiques	Polyvinylamine M = 1 $\overline{M}$	13,8	13,2	12,3	14,7	17,6
	Polyéthylèneimine BASF (M = 250.000 env.)	38	(28,2)	29,8	32,6	33,6
Suspension brute sans traitement de floculation			20,6	38,5	(42,3)	

Le tableau ci-dessus nous indique une diminution très nette du coefficient α des diverses pulpes floculées, par comparaison avec la suspension brute n'ayant subi aucun traitement préalable de floculation. Il nous permet en outre de tracer les courbes $\alpha = f(\Delta P)$, notamment pour les polymères anionique et non ionique. Les courbes présentent une allure parabolique avec, dans les deux cas, un minimum pour un gradient de pression ΔP d'environ 1,5 kg/cm^2, cette valeur minimale correspondant aux conditions optimales de filtration pour cette pulpe minérale hétérogène (somme toute peu compressible).



b) Influence d'un traitement préalable de floculation - Détermination et choix des polymères les plus actifs.

Essais effectués pour des $\Delta P = 1,5$ kg/cm^2. Concentration des suspensions = 100 g/l
Dose de polymère ajoutée = 10 mg/l.

Les résultats sont rassemblés au tableau II ci-dessous.

Tableau II

Nature du Polymère utilisé	Caractéristiques physico-chimiques	Résistance spécifique en 10^9 cm/g	Rd (%)	H (%)	R_g (10^9 cm^{-1})
Non ionique	Polyacrylamide, M = 5 $\overline{M}$	6,75	96	36	10,8
	" M = 6 $\overline{M}$	8,7	95,4	36,5	13,8
	" M = 12 $\overline{M}$	17,6	94,2	35,5	27,6
Anionique	Polyacrylamide partiellement hydrolysée, ionicité 30 % M = 5 $\overline{M}$	7,5	94,8	37	11,8
Cationique	Polyvinylamine, M = 1 $\overline{M}$	12,3	93,8	35,4	19,8
Pulpe non floculée		38,5	92,8	34,3	

En se plaçant dans des conditions optimales de pression, $\Delta P = 1,5$ kg/cm^2, tous les polymères augmentent de façon appréciable les performances de filtration ; il faut cependant noter une efficacité particulièrement grande, comme en décantation, des polyacrylamides pures, ainsi que va le mettre en relief le tableau de valeurs III.

c) Influence de la concentration des solutions floculantes dans le processus de filtration.

$\Delta P = 1,5$ kg/cm^2. Paramètre directeur : α en 10^9 cm/g.

Tableau III (valeur de α en 10^9 cm/g)

Nature du polymère	Caractéristique chimique	Dose de polymère, mg/l			
		2	5	10	15
Non ionique	Polyacrylamide pure M = 5 $\overline{M}$	13,3	10,5	6,75	5,4
Anionique	Polyacrylamide partiellement hydrolysée, ionicité30% M = 5 $\overline{M}$	14,9	13,8	7,5	6,2
Cationique	Polyvinylamine, M = 1 $\overline{M}$	14,8	13,8	12,3	10,75
Pulpe brute sans traitement : α = 38,5 . 10^9 cm/g.					

L'amélioration des performances de filtration peut être traduite par la valeur numérique des coefficients Q_F pour la dose de 10 mg/l :

Polyacrylamide de 5 millions : $Q_F = \sqrt{\frac{38,5}{6,75}} = 2,4$

Polyacrylamide de 5 millions à 30 % d'ionicité : $Q_F = \sqrt{\frac{38,5}{7,5}} = 2,3$

Polyvinylamine : $Q_F = \sqrt{\frac{38,5}{12,3}} = 1,8$

CONCLUSION GENERALE

(Boues hétérogènes strictement hydrophobes)

Les essais de laboratoire effectués sur des pulpes strictement hydrophobes, nous permettent de conclure que le conditionnement des boues par des floculants polymériques, dans les opérations de séparation phase solide-phase liquide, est de plus grand intérêt.

Pour ces systèmes colloïdaux, nous avons trouvé que les polymères synthétiques à longues chaînes, tant anioniques que non ioniques du type polyacrylamide, étaient très efficaces, cela surtout dans l'amélioration du processus de sédimentation. Ces produits permettent en effet d'obtenir :

a) une vitesse de sédimentation très rapide des matières en suspension d'où une diminution de la surface nécessaire de l'épaisseur d'une installation industrielle),

b) un liquide surnageant exempt de colloïdes en dispersion, c'est-à-dire transparent et sans turbidité (bonne clarification),

c) une concentration élevée en matières solides dans les boues déposées.

Dans les processus de filtration, nous avons noté une remarquable augmentation de la capacité du filtre par suite de l'emploi de ces additifs macromoléculaires. La cause principale de cette augmentation provient de l'effet du polymère sur la structure du gâteau du filtre, qui devient beaucoup plus poreux, c'est-à-dire plus perméable après adjonction de floculants.

Le choix du meilleur système de conditionnement, pour une boue minérale hétérogène, est cependant loin d'être aisé. On peut affirmer qu'il dépend fortement de la nature et des caractéristiques physico-chimiques des particules du système colloïdal (potentiel zêta moyen des colloïdes en dispersion en particulier), ce qui nous permet de suggérer que le constituant de base prédominant dans le mélange hétérogène, oriente la floculation de l'ensemble du système colloïdal.

FLOCULATION des PARTICULES HYDROPHILES et des MELANGES HETEROGENES de PARTICULES MINERALES et ORGANIQUES

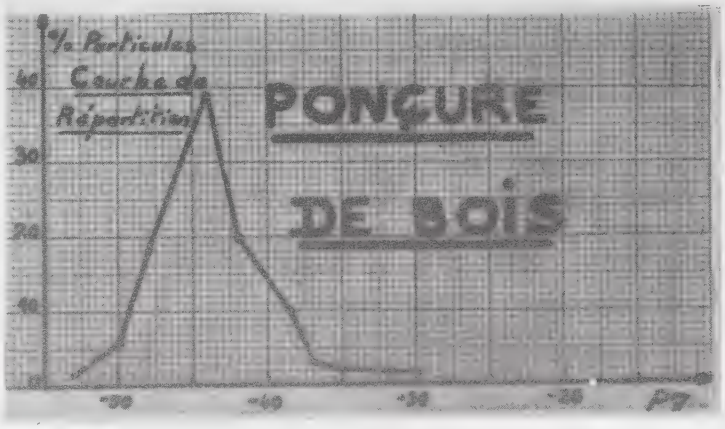
-:-:-:-

FLOCULATION de SUSPENSIONS COLLOIDALES d'HYDRATE de CARBONE

A - CARACTERISTIQUES de la SUSPENSION UTILISEE.

La suspension colloïdale hydrophile type utilisée dans nos travaux était une suspension homogène de particules de nature organique d'hydrate de carbone, à savoir, de la fariné de bois d'épicéa à l'état de ponçure. Cette dernière présentait les caractéristiques physico-chimiques suivantes :

- Particules de forme allongée de dureté moyenne = 1,25 env.
- Potentiel zêta moyen = -44 mv (voir courbe de répartition ci-dessous),
- Répartition granulométrique : toutes les particules sont inférieures à 10 microns; le liquide de dispersion étant toujours l'eau du laboratoire, de pH voisin de la neutralité, et de résistivité 3992 ohms.cm



B - ETUDE QUALITATIVE de FLOCULATION de la SUSPENSION COLLOIDALE - ESSAI de FLOCULATION PRELIMINAIRE.

Nous avons effectué des essais préliminaires, sous forme de "Jar-tests", pour déterminer les types de polymères agissant sur ces particules purement organiques.

Ces essais nous ont permis de constater que seuls les floculants du type cationique (polyéthylèneimine, polyvinylamine) avaient une action sur ces colloïdes.

Les polymères non ioniques et anioniques, dérivés de la polyacrylamide, se sont avérés n'avoir aucune action.

Nous nous sommes ensuite proposés d'effectuer une étude quantitative, nous permettant d'expliquer le mode d'action de ces produits actifs, de faire le choix du réactif le plus efficace, et de déterminer l'ordre de grandeur de la dose la plus économique à employer lors d'un traitement.

C - ETUDE QUANTITATIVE de FLOCULATION

I. COMPORTEMENT de la BOUE FLOCULEE en SEDIMENTATION - CONTROLE en PARALLELE du POTENTIEL ZETA des PARTICULES.

Les tests de sédimentation ont été effectués suivant la méthode habituelle exposée, sur des pulpes de concentration de 1 % en matière sèche, préalablement floculées par des doses croissantes de polymères cationiques.

Les paramètres utilisés comme critères étaient :

- la vitesse initiale de décantation v_0 (cm/mn), déduite des courbes de sédimentation h = f(t),
- le volume de pulpe sédimentée avant tassement, déterminé au bout de 10 minutes.

Nous avons évalué parallèlement les matières en suspension restant dans le surnageant après sédimentation de 30 minutes, et contrôlé sur une fraction prélevée de surnageant, la variation du potentiel zêta des particules pour des doses croissantes des meilleurs polyélectrolytes cationiques. Les valeurs numériques de ces divers paramètres sont transcrites dans le tableau ci-dessous ; elles ont permis l'établissement des courbes de variation de la fig. page 75.

Traitement de conditionnement par les polymères cationiques.

a) Action de la polyéthylèneimine (B.A.S.F.)

Paramètres utilisés	Dose de polymère, mg/l							
	0	5	8	10	12	15	20	25
Qualité de la floculation	Floculation légère			Bonne floculation				
Volume de sédimentation après 10 minutes (cm^3) ...	4030	Décantation diffuse		2025	1820	1800	1815	1840
Vitesse de décantation freinée (cm/mn)	0,05	-d°-		4,8	7,75	7,8	8	7,35
Matières en suspension de surnageant (30 mn) (mg/l)	-	-d°-		165	35	32	48	63
Potentiel zêta des particules (mv)	-42,8	-25,2	-15,8	-12,7	-5,6	+ 5	+9,3	+12,3

b) Action de la polyvinylamine (M = 1 million)

Paramètres utilisés	Dose de polymère, mg/l								
	0	5	8	10	12	15	20	25	30
Qualité de la floculation	Aucune floculation				légère floculation (flocons très petits)		Bonne floculation (gros flocs)		

Paramètres utilisés	Dose de polymère, mg/1								
	0	5	8	10	12	15	20	25	30
Volume de sédimentation après 30 mn (cm^3)						2620	2370	2235	2280
Vitesse freinée de sédimentation (cm/mn)	Décantation diffuse					4,8	5,5	6	5,9
Matières en suspension du surnageant (mg/1)						338	66	51	52
Potentiel zêta des particules (mv)	-42	-35		-23		-14,8	-6,2	0	+ 5

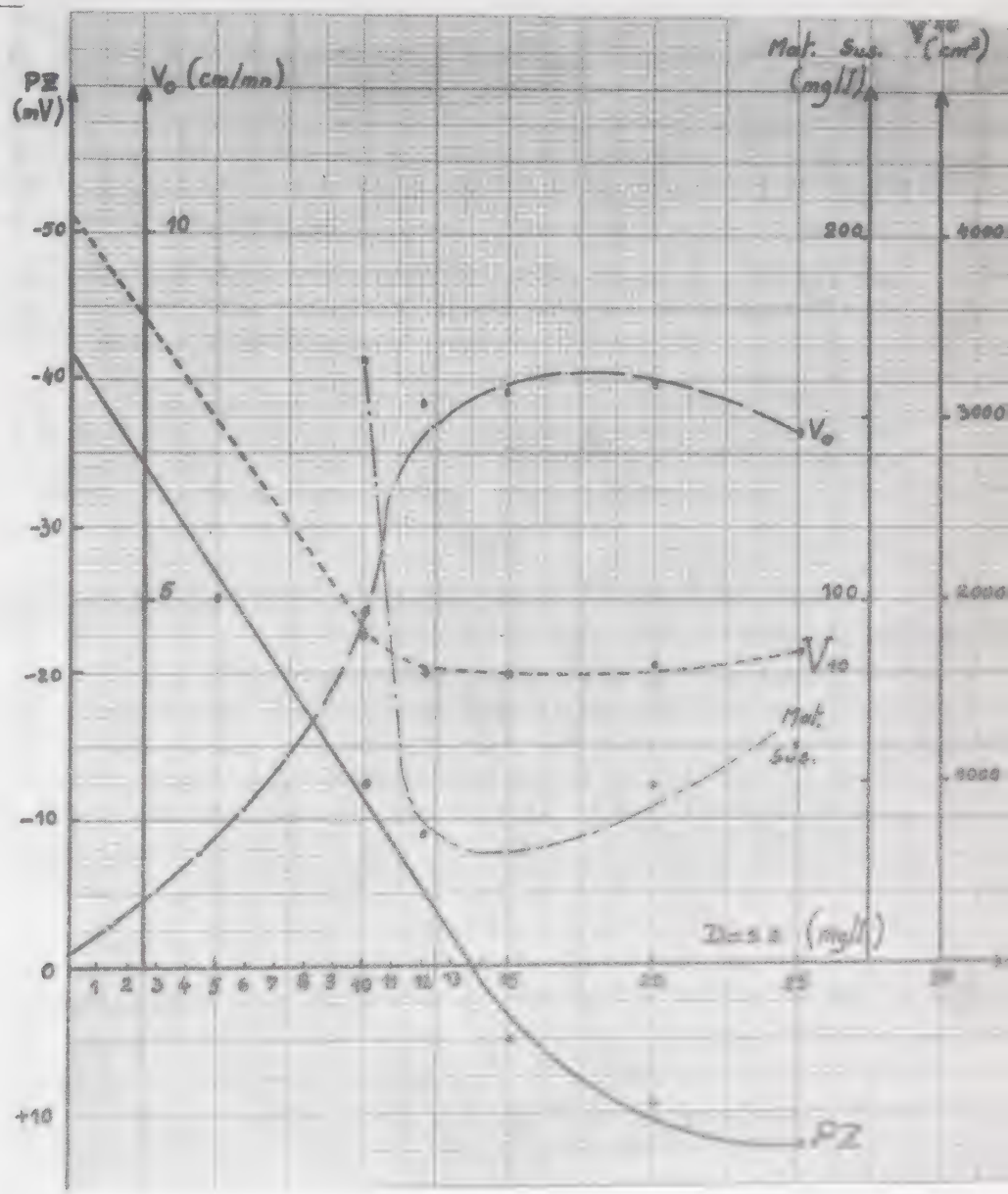
= Courbes de variation en fonction de la concentration de solution polymérique de (Polyéthylèneimine)

a) du potentiel zêta des particules

b) de la vitesse initiale de sédimentation (v_o cm/mn)

c) du volume de pulpe sédimentée au bout de 10 mn (V_{10})

d) des matières en suspension dans le surnageant après 30 mn



Les courbes de variation de $V_{10}(cm^3)$, v_0 (cm/mn), matières en suspension de surnageant (mg/l), et potentiel zêta (mv) en fonction de concentrations croissantes de solution de polymère, concordent parfaitement pour montrer que la floculation optimale se produit dans une zone étroite comprise entre -5 mv et +5 mv.

La dose nécessaire est de l'ordre de :
15 mg/l pour la polyéthylèneimine, et
25 mg/l pour la polyvinylamine.

Si l'on rapporte la dose des meilleurs polyélectrolytes utilisés au gramme de matière sèche, nous remarquons que la floculation des matières organiques pures nécessite des doses de l'ordre de 1,5 à 2,5 g/kg, c'est-à-dire des doses d'au moins 15 à 20 fois supérieures à celles couramment employées dans la floculation des matières minérales pures.

— Interprétation de ces résultats.

La stabilité extrêmement grande de ces suspensions organiques s'explique par le fait qu'en plus des forces interparticulaires de nature électrostatique, intervient le degré d'inter-action avec le solvant, c'est-à-dire l'hydratation des particules qui s'oppose physiquement à l'adhésion mutuelle des particules. La stabilisation, en pareil cas, est due à des molécules d'eau adsorbées en raison d'une ou deux couches monomoléculaires.

Un traitement efficace nécessitera donc des doses beaucoup plus élevées de polymères cationiques, qui sont des floculants comportant des groupes actifs capables de pénétrer l'enveloppe d'hydratation.

Les polymères synthétiques à longue chaîne type polyacrylamide étaient inefficaces, car leur mode d'action, faisant intervenir un processus d'adsorption préliminaire sur les surfaces des colloïdes , par l'intermédiaire de groupements amides, est rendu impossible, car fortement gêné par les molécules d'eau adsorbées faisant obstacle à l'adsorption.

— Incidence du préchaulage sur l'utilisation possible des polymères anioniques (type polyacrylamide).

Une étude qualitative de la floculation, sous forme de "Jar-test", avait démontré l'inefficacité totale des polymères anioniques vis-à-vis des pulpes organiques pures. L'adjonction préliminaire de chaux à la suspension colloïdale organique a rendu possible l'action de ces produits, qui forment des flocs très volumineux, d'où une accélération très notable de la vitesse de sédimentation. L'influence de ce préchaulage et son incidence sur l'action des polymères anioniques vis-à-vis des colloïdes organiques hydrophiles, sont encore assez obscures.

Nous avons effectué un certain nombre d'essais "Jar-test", complètés par des tests de sédimentation qui nous ont permis d'émettre un certain nombre d'hypothèses.

Récapitulation des essais effectués sur une suspension d'hydrate de carbone (farine de bois d'épicéa) à 2 % de matière sèche.

Traitement de conditionnement	Dose de réactif (g/kg de matière sèche	Qualité de la floculation (taille des flocons)	Aspect du liquide surnageant après 30 mn de décantation	Vitesse de décantation initiale v_o (cm/mn)	Observations complémentaires
Chaux	150	Développement de petits flocs après réaction de 2 mn environ	Trouble	Décantation diffuse	La floculation résulte de l'action de neutralisation des charges par les ions Ca^{++}
Chlorure de calcium ($CaCl_2$)	150	Petits flocs	Trouble	d°	
Chaux + Polymère anionique	150 + 3 à 5 mg/l (0,2 g/kg)	Excellente floculation, obtention de gros flocs	Limpide	3,5	La structure et la configuration du polymère interviennent
Chaux + Polyacrylamide (non ionique)	150 + 3 à 5 mg/l	Obtention de petits flocs, pas d'amélioration notable après addition du polymère	Assez trouble	Décantation diffuse	
$CaCl_2$+ Polymère anionique ou polymère non ionique	150 + 3 à 5 mg/l	Petits flocs. L'emploi des dérivés de la polyacrylamide est sans effet.	Trouble	Décantation diffuse	L'adjonction de soude permet une bonne floculation avec l'anionique. Nécessité d'un pH basique.
Polyéthylèneimine	8 mg/l (0,4 g/kg)	Petits flocs	Assez clair	Légère décantation cependant diffuse	Neutralisation des charges sous l'action du polymère cationique
Traitement combiné Polyéthylèneimine + polymère anionique	8 mg/kg 2 mg/l (0,1 g/kg	Excellente floculation, floc énorme.	Limpide	4,2	

N.B. - La baryte permet la même action floculante du polymère anionique que la chaux.

Il y a activation des particules hydrophiles aux polyélectrolytes anioniques par les ions Ca^{++} ou Ba^{++}. La floculation préliminaire s'explique par l'adsorption des ions Ca^{++} sur la couche de STERN, provoquant un abaissement du potentiel électro-

cinétique, c'est-à-dire une diminution des forces électrostatiques de répulsion, amenant l'agglomération des colloïdes.

L'intervention du polymère anionique dans le développement de la grosseur du floc est plus complexe. On peut considérer que les groupes carboxyles du polymère s'attachent par des forces électrostatiques aux ions Ca^{++} adsorbés, mais cela ne permet pas de rendre compte de l'inefficacité d'intervention des anioniques après floculation préliminaire au chlorure de calcium. Un pH basique semble donc indispensable, car il favorise l'action du polymère anionique. On peut suggérer comme nécessaire, dans ce mécanisme de floculation, la formation de l'hydroxyde $Ca(OH)_2$, et l'intervention de liaisons hydrogène de pontage entre l'hydroxyde fortement adsorbé à la surface des particules, et les groupements actifs carboxyliques (CO_2^-) du polymère anionique, formant peut être une sorte de complexe organo-calcique ou chélate.

II - COMPORTEMENT de la PULPE FLOCULEE en FILTRATION.

Les essais statiques ont été effectués sur des pulpes de concentration égale à 50 g/l, les volumes de suspensions filtrées étant de 5 litres par essai.

— Influence des traitements de floculation - Détermination et choix du polyélectrolyte le plus efficace.

Le paramètre directeur est α en 10^9 cm/g. Toile filtrante de 35 microns.
Le gradient de pression appliqué est de 1 kg/cm^2.
La concentration de la solution floculante est fixée à 150 ppm (3 g/kg).
Les polymères utilisés sont des polyélectrolytes cationiques, qui seuls permettent la floculation.

Les résultats des essais sont donnés dans le tableau ci-dessous.

Nature et caractéristique chimique du polymère cationique	Résistance spécifique (10^9 cm/g)	H % du gâteau
Pulpe brute (sans traitement préalable)	35,9	78,6
Polyéthylèneimine B.A.S.F. (DOW C-32)	17,8 (19,8)	82(81,9)
Polyvinylamine : Purifloc C-7 (Rohm & Haas DOW C-31	22,2 25,3	80,4 80,3

Le conditionnement des suspensions organiques pures par des polymères du type cationique permet donc une réduction notable du coefficient de filtrabilité α, en augmentant la vitesse de filtration par un coefficient Q voisin de $\sqrt{2}$,

Du point de vue humidité du gâteau après filtration, nous ne pouvons tirer de loi bien générale ; la teneur en eau qu'on souhaitait voir diminuer, semble par contre être augmentée par suite de la floculation, ce qui est loin d'être significatif.

— Influence de la concentration en polyélectrolyte.

Nous avons étudié, pour le meilleur réactif de chaque classe de polymères cationiques, les variations de α en fonction de la concentration en additif.

Les résultats de ces essais sont consignés dans le tableau suivant.

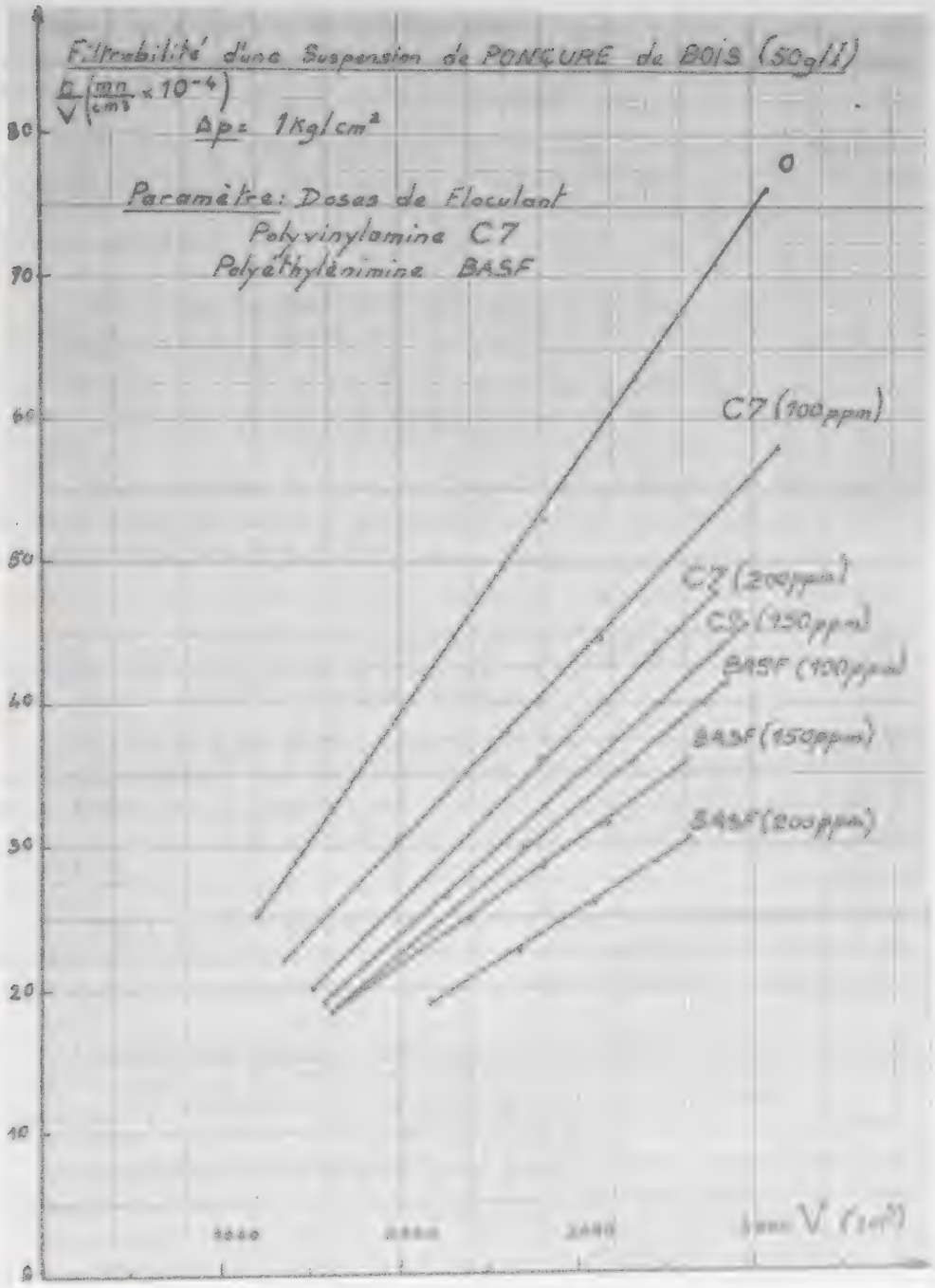
Variation de α (10^9 cm/g pour $\Delta P = 1$ kg/cm^2.

Nature et caractéristique du polymère	Dose de polymère en mg/l					
	50	60	100	150	200	250
Polyéthylèneimine (B.A.S.F.)	26,7		21	17,8	15,3	13,1
Polyvinylamine (Prim. C_7)	30	29,5	25,6	22,2	24,8(?)	
Pulpe brute $\alpha_B = 35,9 \cdot 10^9$ cm/g						

Les résultats expérimentaux et les courbes de variations (voir graphiques page 80) traduisent l'amélioration considérable des performances de filtration que l'on peut obtenir par l'utilisation de doses croissantes de polymères ; il semble cependant qu'à partir d'une certaine concentration optimale, une adjonction supplémentaire de réactif ne produise plus une amélioration notable de vitesse de filtration.

Outre le paramètre de résistance spécifique qui caractérise la filtrabilité d'une pulpe, un autre facteur détermine le comportement de la pulpe en filtration : c'est la compressibilité du gâteau de filtration, déterminée par un coefficient "s" très élevé dans le cas de boues organiques floculées.

Nous examinerons en détail l'importance de ce facteur lors de l'étude du comportement en filtration des boues synthétiques hétérogènes organique-minérale.


Filtrabilité d'une Suspension de PONÇURE de BOIS (50g/l)
t/V (mn/cm³ x 10⁻⁴)
Δp = 1Kg/cm²
Paramètre: Doses de Floculant
Polyvinylamine C7
Polyéthylénimine BASF
0
C7 (100ppm)
C7 (200ppm)
C7 (150ppm)
BASF (100ppm)
BASF (150ppm)
BASF (200ppm)
80
70
60
50
40
30
20
10
0
V (cm³)

FLOCULATION de MELANGES HETEROGENES de PARTICULES MINERALES et ORGANIQUES

Afin de nous rapprocher le plus étroitement possible de la composition des diverses variétés de boues résiduaires, nous avons préparé un certain nombre de boues synthétiques, en faisant varier les proportions de matières minérales et organiques.

Ce travail nous permettra de grouper par zones ou domaines d'application (en filtration et décantation) l'activité floculante des divers polymères utilisés lors de la floculation, cela en fonction du pourcentage en poids de matières minérales.

Les boues synthétiques employées dans nos essais étaient formées par une partie minérale (minerai de fer siliceux de composition Fe_3O_4 = 32,7 %, SiO_2 = 52,3 %, CaO = 8,1 %, Al_2O_3 = 5,1 %), et une phase organique d'hydrate de carbone (farine de bois d'épicéa à l'état de ponçure). La proportion de la phase minérale, en poids, était respectivement de 75, 50 et 25 %.

Les critères de base de floculation étaient les tests de sédimentation et de filtration ; nous avons rapporté la dose de réactif macromoléculaire utilisée au gramme de matière sèche.

I. - ETUDE QUANTITATIVE du COMPORTEMENT en DECANTATION d'une PULPE HETEROGENE PREALABLEMENT FLOCULEE.

Les tests de sédimentation ont été effectués sur des pulpes dont la concentration permet une décantation en piston ou freinée. La concentration en matière sèche de ces suspensions est par suite variable, mais les volumes de matières sèches (en tenant compte de la densité) des différentes pulpes sont très voisins.

Nous avons utilisé, lors de nos essais, les polymères les plus caractéristiques des trois classes de floculants synthétiques : cationiques, anioniques, non ioniques. La concentration des solutions d'additifs variait entre 2 et 20 mg/l.

Les paramètres utilisés sont la vitesse initiale de chute de COE-CLEVENGER, déduite des courbes de sédimentation h = f(t) ; les matières en suspension dans le surnageant, caractérisant la qualité de la floculation.

Les résultats expérimentaux obtenus sont rassemblés dans le tableau ci-après.

- Valeurs de la vitesse initiale de chute v_o (en cm/min.) ;
- Valeurs des matières en suspension dans le surnageant (mg/litre) après sédimentation de 30 minutes.

a) Mélange hétérogène (75 % matières minérales + 25 % matières organiques)
Concentration = 40 g/l

Nature et caractéristiques physico-chimiques des polymères	Dose de floculant (mg/l)					Activité floculante optimale, g/kg matière sèche
	2	5	10	15	20	
Floculants cationiques : Polyéthylèneimine, M = 350.000	Décantation diffuse	2,1 cm/mn	2,4 cm/mn	3 cm/mn	2,5 cm/mn	0,25 à 0,3 g/kg
		80 mg/l	26 mg/l	36 mg/l	42 mg/l	
Polyvinylamine, M = 1 million	Décantation diffuse		1,75 cm/mn	2,2 cm/mn	3,2 cm/mn	
			166 mg/l	82 mg/l	50 mg/l	
Floculant non ionique : Polyacrylamide, M = 5 millions	5 cm/mn	8 cm/mn	13 cm/mn	non mesurable		0,15 g/kg
	108 mg/l	32 mg/l	28 mg/l	20 mg/l		
Floculant anionique : Polyacrylamide, degré d'ionicité 30 % M = 5 millions	Décantation diffuse	4,5 cm/mn	6,2 cm/mn	6,5 cm/mn	6 cm/mn	
		210 mg/l	102 mg/l	100 mg/l	105 mg/l	

b) Mélange hétérogène (50 % matières minérales + 50 % matières organiques).
Concentration = 20 g/l.

Nature et caractéristiques physico-chimiques des polymères	Dose de floculant (mg/l)					Activité floculante optimale, g/kg matière sèche
	3	5	8	10	15	
Floculants cationiques Polyéthylèneimine, M = 350.000	3,1 cm/mn	4,2 cm/mn	7 cm/mn	6 cm/mn		0,4-0,5 g/kg
	530 mg/l	86 mg/l	56 mg/l	130 mg/l		
Polyvinylamine, M = 1 million	Décantation diffuse	1,5 cm/mn		2,5 cm/mn	3,1 cm/mn	
		694 mg/l		384 mg/l	154 mg/l	
Floculant non ionique : Polyacrylamide, M = 5 millions	4,7 cm/mn	12 cm/mn	13 cm/mn	non mesurable		0,25 g/kg
	366 mg/l	275 mg/l	190 mg/l	150 mg/l		
Floculant anionique : Polyacrylamide, degré d'ionicité 30 % M = 5 millions	Décantation diffuse		6 cm/mn	10 cm/mn	13 cm/mn	0,25 g/kg
			472 mg/l	276 mg/l	187 mg/l	

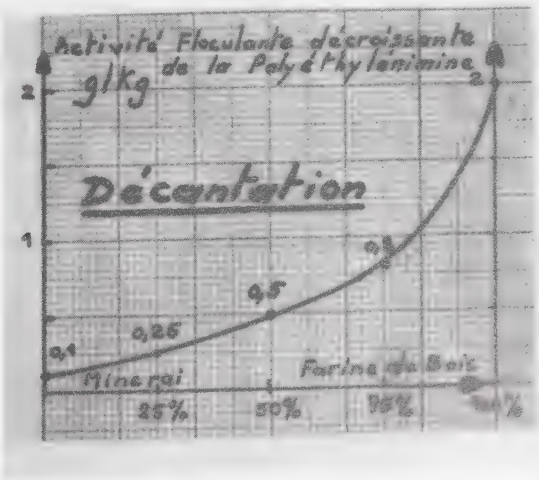
c) Mélange hétérogène (25 % matières minérales + 75 % matières organiques).
Concentration = 15 g/l

Nature et caractéristiques physico-chimiques des polymères	Dose de floculant (mg/l)					Activité floculante optimale, g/kg matière sèche.
	2	5	10	15	20	
Floculants cationiques : Polyéthylèneimine	Décantation diffuse	4,8 cm/mn	7,3 cm/mn	10,8 cm/mn	10 cm/mn	0,6 - 0,8 g/kg
		410 mg/l	76 mg/l	80 mg/l	82 mg/l	
Polyvinylamine		2,9 cm/mn	4,2 cm/mn	6 cm/mn	6,5 cm/mn	
		580 mg/l	120 mg/l	80 mg/l	76 mg/l	
Floculants anionique et non ionique, type Polyacrylamide.	Action très faible de ces polymères sur la suspension (sédimentation diffuse).					

En rappel, l'activité floculante optimale est obtenue :
- pour une matière organique pure (hydrate de carbone), par une concentration floculante voisine de 1,5 à 2,5 g/kg (réactif cationique),
- pour une matière minérale (mélange hétérogène de minerai siliceux), pour des doses de l'ordre de 0,1 g/kg (B.A.S.F.) et 0,05 g/kg (réactif type polyacrylamide).

— Interprétation des résultats expérimentaux.

Une boue organique pure et une pulpe hétérogène dont le rapport matière volatile/cendre est égal ou supérieur à 75 % nécessite, pour floculer, l'utilisation d'un polymère de type cationique. Pour une suspension colloïdale type hydrate de carbone, les doses de réactifs employées sont 15 à 20 fois supérieures à celles permettant la floculation des suspensions minérales.



L'apport d'une quantité de matière minérale croissante permet d'abaisser considérablement, et d'une façon continue, la dose de polymère cationique (voir figure ci-dessus).

L'utilisation des polymères type polyacrylamide devient possible et rentable à partir d'une proportion de matière minérale (en poids) voisine de 50 %. Il semble cependant que dans ces cas, l'action de la polyacrylamide s'opère presque uniquement sur les particules minérales, rassemblées en des flocs volumineux, constituant des réseaux plus ou moins étendus emprisonnant les particules organiques, qui sont ainsi entraînées mécaniquement. Les turbidités du surnageant, obtenes après sédimentation de 30 minutes, sont satisfaisantes (voisines de 150 mg/l), sans plus.

II. - ETUDE QUANTITATIVE du COMPORTEMENT en FILTRATION d'une PULPE HETEROGENE PREALABLEMENT CONDITIONNEE.

La mesure de la résistance spécifique caractérise la filtration d'une boue, conditionnée ou non. Pourtant, lorsqu'on procède à la filtration d'une boue floculée à des pressions différentes, il se révèle, dans de nombreux cas, que la résistance spécifique est fonction de la pression. En effet, une augmentation de ΔP n'entraîne pas forcément un accroissement proportionnel du taux de la filtration, comme on pourrait le penser d'après la loi de DARCY. Physiquement, il s'opère souvent un resserrement des pores du gâteau de la boue floculée, offrant ainsi des résistances accrues à la filtration pour des pressions appliquées croissantes, et inversement. Ce phénomène est lié à la compressibilité (s), exprimée en fonction de la pression par la relation : $\alpha = \alpha_0 + \alpha \Delta P^s$. Le facteur "s" est représentatif de la compressibilité de la boue, et s'avère être une constante, caractéristique pour chaque type de boue.

1°- Influence de la compression sur la matière à filtrer Détermination de la pression optimale de filtration Choix de l'appareillage de filtration.

Afin de pouvoir déterminer la pression optimale de filtration (permettant d'effectuer le choix de l'appareil à utiliser en filtration), il est désirable et nécessaire de connaître de quelle façon les variations de la pression affecteront la vitesse de filtration.

Nous avons procédé à des mesures de résistance spécifique à différentes pressions ΔP de filtration, cela sur une boue hétérogène (50 % organique + 50 % minérale) brute, puis conditionnée.

L'obtention d'une droite, en portant en diagramme $\alpha = f(\Delta P)$ en coordonnées logarithmiques, permet de déterminer "s", qui n'est autre que la pente de cette droite.

Les résultats de nos essais sont transcrits dans le tableau ci-après.

— Variations de α en fonction de diverses pressions appliquées.

Pulpe (50 - 50 % de matière minérale - organique) brute. Concentration = 50 g/l.

ΔP kg/cm^2	0,5	1	1,5	2	2,5	3	Valeur numérique de "s"
α , 10^9 cm/g	18,6	27	-	38,6	-	51,2	0,55

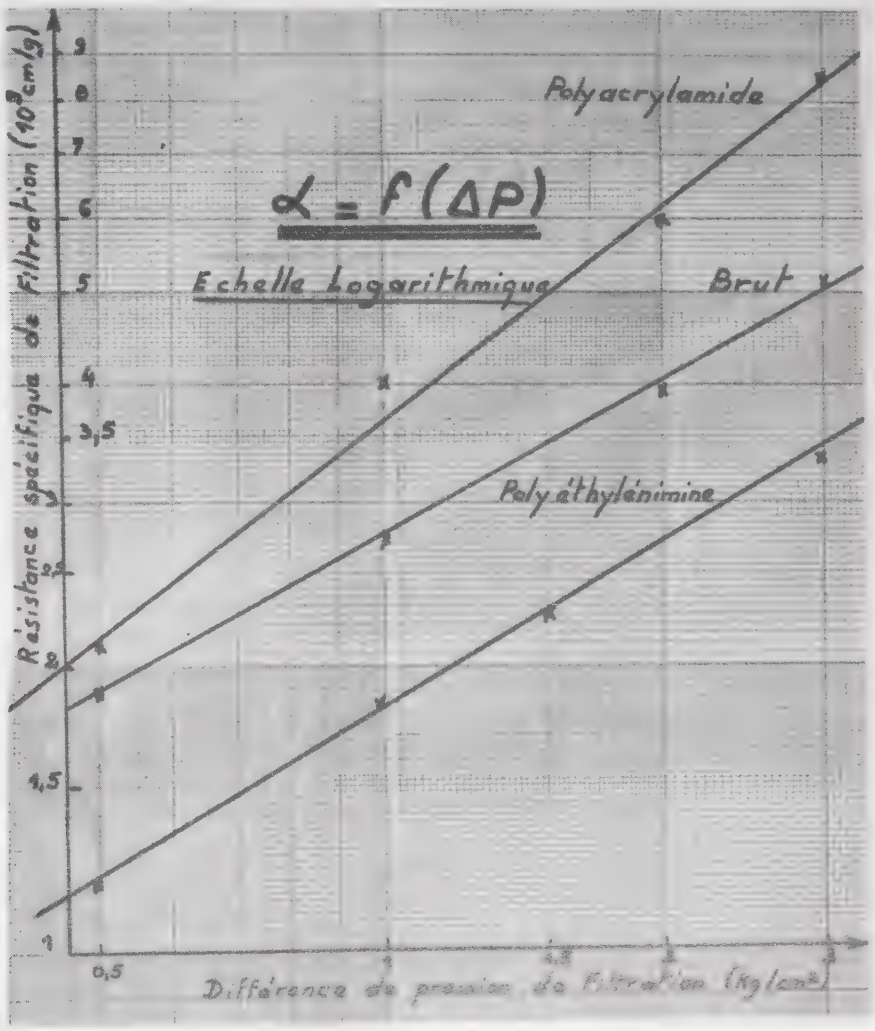
Pulpe floculée par 20 mg/l de polyéthylèneimine.

α , 10^9 cm/g	11,9	18	22,2	23,2	-	32,7	0,62

Pulpe floculée par 20 mg/l de polyacrylamide S_{16}:

	21,3	41	59,2	-	-	84,8	environ 0,82

Courbe permettant la détermination des coefficients de compressibilité.



— Explication des résultats.

Les coefficients "s" déterminés graphiquement sont plus élevés pour les pulpes conditionnées (0,6 et 0,8) que pour la boue brute (0,55), ce qui démontre la très faible résistance mécanique des flocs obtenus par conditionnement (en particulier par floculation à la polyacrylamide). En vertu du taux de compressibilité assez élevé de ces suspensions hétérogènes floculées, il ne serait pas économiquement défendable de travailler à des ΔP appliquées élevées. L'utilisation de pressions élevées rend inefficace l'effet de floculation en provoquant un écrasement du floc formé, d'où une diminution de la porosité du gâteau, puis colmatage de ce dernier. Nous opérerons à 0,5 kg/cm^2. Dans l'industrie, l'utilisation d'un filtre à vide s'impose.

2°- Choix du mode de conditionnement, - Détermination du traitement le plus efficace et le plus économique.

L'analyse des performances de filtration, après traitement préalable des suspensions à l'aide des réactifs macromoléculaires, repose sur l'étude de la variation du coefficient α de filtrabilité (en 10^9 cm/g) pour des doses croissantes en additifs, cela à une pression ΔP constante. Les essais de filtration seront effectués à basse pression de 500 g/cm^2. Les concentrations en matière sèche des pulpes des divers mélanges hétérogènes ont été choisies de façon à obtenir des volumes de gâteaux filtrants très voisins.

Les résultats expérimentaux obtenus sont rassemblés dans le tableau suivant.

— Variation de α (10^9 cm/g) en fonction de la concentration en additif introduits.

- Cas d'un mélange hétérogène (matière organique 25 % + matière minérale 75 %).

- α pulpe brute = 17,4 . 10^9 cm/g pour P = 0,5 kg/cm^2.

Concentration de la pulpe = 100 g/l.

Nature et caractéristiques physico-chimiques des polymères	Concentration de la solution floculante, mg/l						Qualité de la floculation	Dose d'additif en g/kg de M.S. critère $\frac{\alpha B}{\alpha F} \geqslant 2$
	10	20	30	50	100	150		
Floculants cationiques :								
Polyéthylèneimine	-	13,8	9,8	8,0	5,8	4,0	Floculation moyenne ; petits flocons	0,3 à 0,5
Polyvinylamine	pas de floculation		14,3	12,2	8,0	5,0	Amélioration notable du taux de filtration	
Floculant non ionique :								
Polyacrylamide, M = 5 millions	13,5	13,4	-	13,6	-	-	Très bonne floculation ; flocs volumineux mais fragiles. Petite amélioration de la filtrabilité.	

- Cas d'un mélange hétérogène (phase organique 50 % + phase minérale 50 %)

- $\alpha_B = 18,6 \cdot 10^9$ cm/g pour $\Delta P = 0,5$ kg/cm^2. Concentration = 50 g/l

Nature et caractéristiques physico-chimiques des polymères	Concentration de la solution floculante, mg/l					Qualité de la floculation	Dose d'additif en g/kg de M.S. critère $\frac{\alpha_B}{\alpha_F} \geqslant 2$
	10	20	30	50	100		
Floculants cationiques :							
Polyéthylèneimine	17,6	11,9	9,3	8,3	5,3	Floculation moyenne : petits flocs de bonne résistance mécanique.	0,6
Polyvinylamine	21,5	20,5	-	14,6	12,0		
Floculant non ionique :							
Polyacrylamide, M = 5 millions	21,3	26,1	27,0	-	-	Bonne floculation ; gros flocs, mais de cohésion très faible	Pas d'amélioration de la filtrabilité.

- Cas d'un mélange hétérogène (phase organique 75 % + phase minérale 25 %).

- $\alpha_B = 25,4 \cdot 10^9$ cm/g pour $\Delta P = 0,5$ kg/cm^2. Concentration = 50 g/l

Floculant cationique :							
Polyéthylèneimine	-	16,2	13,8	12,4	9,1	Floculation moyenne : amélioration de la vitesse de filtration.	1 g/kg
Floculant non ionique :							
Polyacrylamide	Aucune action de ces floculants						

— Interprétation des résultats obtenus.

Il nous est apparu clairement que les performances obtenues, après conditionnement des pulpes aux polyélectrolytes ou polymères, relevaient non de la taille du floc, mais de sa cohésion mécanique, c'est-à-dire des forces de liaison reliant les diverses particules de l'agglomérat formé.

Les résultats les plus significatifs ont été obtenus avec des additifs macromoléculaires cationiques, qui sont les seuls à avoir une action sur l'ensemble des particules.

Les floculants dérivés de la polyacrylamide améliorent sensiblement seulement la vitesse de filtration à partir d'environ 50 % de matière minérale, en poids, dans le mélange, et cela malgré une excellente floculation des particules, rassemblées en un floc tridimensionnel souvent énorme, mais sans cohésion véritable, d'où un colmatage rapide du filtre.

Ces produits ne possèdent une action véritable, en filtration, que dans le cas de boues minérales pratiquement exemptes de matières organiques.

Les besoins en polyélectrolytes cationiques sont fonction, en filtration comme en décantation, du rapport matière volatile (matières organiques) / cendre (matières minérales). En prenant comme critère de référence la concentration de la solution floculante (en mg/l), permettant de multiplier la vitesse de filtration par un facteur $x \geqslant \sqrt{2}$, - ce qui correspond à une diminution de la résistance spécifique de la pulpe, après floculation, dans un rapport :

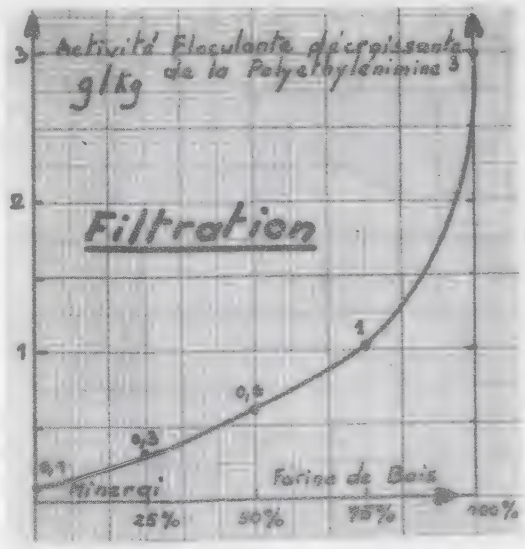
$\frac{\alpha B}{\alpha F} \geqslant 2$, - nous notons que la présence ou l'apport d'une quantité de matière minérale croissante permet une diminution très nette de la dose de polyélectrolyte cationique à utiliser (voir figure ci-dessous).

En rappel, nous indiquerons qu'une augmentation du taux de filtration de $\sqrt{2}$ nécessite l'utilisation :

- dans le cas d'une boue organique pure :
  de 3 à 4 g/kg de polyéthylèneimine B.A.S.F.

- dans le cas d'une boue minérale pure :
  de 0,02 à 0,05 g/kg de P.A.M.
  0,05 à 0,10 g/kg de B.A.S.F.

L'influence du paramètre solidité du floc, fondamental en filtration, peut être mise en évidence, en outre, par des mesures de cohésion de boue.



3°- Mesure de cohésion de boue comme méthode rapide de détermination de la "qualité du floc".

a) Principe.

Nous savons que la floculation des colloïdes se produit lorsque les forces de répulsion d'origine électrostatique régnant entre particules, ainsi que les effets d'hydratation à courte distance, sont devenues inférieures aux forces de cohésion interparticulaires ; mais la différence entre celles-ci est plus ou moins accentuée, avec, comme conséquence, des variations de la vitesse de décantation et de la filtrabilité de l'eau.

Une méthode vient donc à l'esprit, qui consiste à écarter les flocs et observer avec quelle vitesse ils se rapprochent. Ce n'est guère difficile : on les dispersera plus ou moins par un courant d'eau ascensionnel, de manière à réaliser l'équilibre entre la vitesse de l'eau et la vitesse de sédimentation du floc.

b) Méthode de mesure.

Les essais étaient effectués sur une boue hétérogène (50 % organique + 50 % minérale) à environ 2 %, floculée par l'intermédiaire de polymères cationiques (polyéthylèneimine) et non ioniques (polyacrylamide, M = 5 millions), puis décantée. On en introduit un certain volume dans une éprouvette de 250 ml.

Après 1/4 d'heure de repos, pour rassembler les boues au fond de l'éprouvette, on introduit au fond de celle-ci de l'eau claire, recueillie par décantation de ces mêmes boues (à la même température), et cela à l'aide d'un entonnoir plongeant au fond de l'éprouvette, comme indiqué à la figure ci-contre.

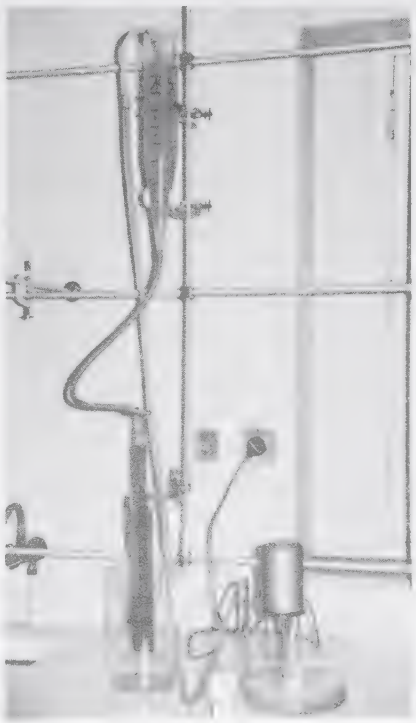
Il faut que les introductions d'eau se fassent par petits coups, pour remettre chaque fois toutes les boues en suspension et éviter un écoulement préférentiel. On règle la cadence de ces introductions de façon à maintenir constant le niveau apparent de la boue, ainsi mise en suspension par le courant d'eau ascensionnel auquel elle est soumise ; et l'on répète cette expérience deux à trois fois, avec des degrés d'expansion différents.

On trace la courbe qui exprime la relation entre le volume apparent occupé par la boue et la vitesse ascensionnelle, en m/h, à laquelle elle est soumise, c'est-à-dire :

$$v = K\left(\frac{V}{V_0} - 1\right) = K\,(E - 1)$$

La vitesse est calculée par application de la formule :

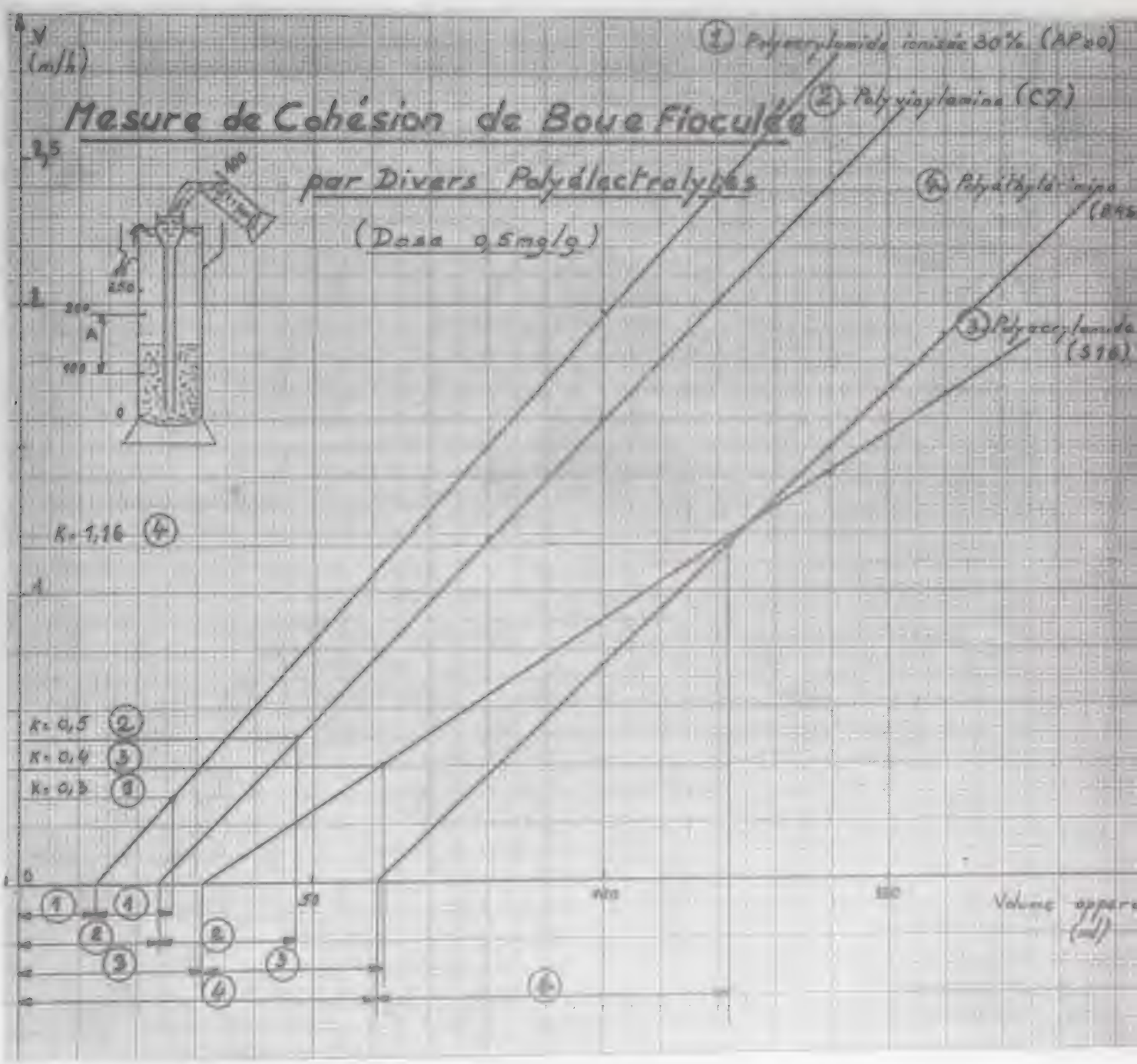
$$v = \frac{3{,}6\ A}{t}$$



Photographie de l'installation à "cohésion de boue".

en fonction de la distance A, en mm, séparant les traits 100 et 200 mm, et du temps mis à faire couler dans l'éprouvette 100 ml d'eau.

En travaillant avec une expansion assez faible, la courbe obtenue est une droite dont la pente est une caractéristique précieuse de la solidité ou de la cohésion, - si l'on veut bien accepter ce terme, - de la boue.



Nous définirons le coefficient $K = \frac{3,6}{t\ (v/v_o - 1\ )}$ de la boue par l'ordonnée correspondant à un volume apparent double du volume qu'occuperait théoriquement la boue à débit nul.

Cette méthode semble nous donner une indication précieuse sur la solidité du floc dans le cas d'une suspension floculée par un adjuvant de floculation, et par suite, sur la facilité de filtration de celle-ci.

En effet, plus le K est grand, plus la boue est apte à filtrer rapidement.

La loi de LEVIEL que nous venons de voir n'est vraie que jusqu'à une certaine valeur de l'expansion, au-delà de laquelle la couche de boue semble se briser ; elle n'a plus aucune cohésion, aucune élasticité.

c) Résultats expérimentaux.

Les essais sont effectués sur une boue hétérogène (50 % de phase organique + 50 % de phase minérale), concentration = 20 g/l, conditionnée par les polymères (polyéthylèneimine, polyvinylamine et polyacrylamide) à la dose de 10 mg/l.

Les valeurs numériques des coefficients K de "cohésion" des boues, déterminées graphiquement (voir diagramme page 91), sont en corrélation avec les résultats obtenus lors de nos essais de filtration, à savoir, que les performances de filtration véritablement rentables ont été obtenues uniquement après conditionnement préalable des pulpes à l'aide de floculants cationiques (et notamment de polyéthylèneimine).

Les polymères type polyacrylamide permettent d'obtenir une excellente floculation, mais n'améliorent que très peu les performances de filtration, ce qui met bien en relief l'importance considérable du facteur cohésion et solidité du floc formé.

*
* *

III. - STABILISATION de SUSPENSIONS HETEROGENES ORGANIQUES-MINERALES par INTER-ACTION des PARTICULES HYDROPHOBES et de CERTAINS COLLOIDES HYDROPHILES exerçant une ACTION PROTECTRICE.

Outre la répulsion purement électrostatique et celle résultant, à courte distance, de l'hydratation des particules, un troisième facteur de stabilisation, extrêmement important, résulte de l'action protectrice exercée par certains colloïdes hydrophiles. On rencontre ce phénomène dans des systèmes où les molécules tensioactives peuvent s'adsorber préférentiellement sur les particules, ainsi que dans les systèmes colloïdaux de nature protidique.

Ceci aura pour conséquence, soit de provoquer un obstacle stérique à l'approche étroite des particules, nécessaire pour la coagulation, soit de conférer à la surface une nouvelle propriété en rapport avec celle des molécules adsorbées.

Nous avons noté l'intervention de ce facteur lors d'essais de floculation (Jar-tests) effectués sur des mélanges fortement hétérogènes à 50 % de matière organique. La phase minérale était formée des constituants suivants : SiO_2, Fe_3O_4, petites quantités de dolomie et d'argile ; la phase organique comprenait un hydrate de carbone à l'état de farine de bois, et une protéine, en l'occurence de l'albumine d'oeufs séchés.

Au fur et à mesure de l'augmentation du pourcentage d'albumine dans la phase organique, la floculation devenait de plus en plus difficile, et nécessitait un apport de réactifs cationiques de plus en plus important.

Mise en évidence du mécanisme de l'action protectrice des colloïdes du type protidique.

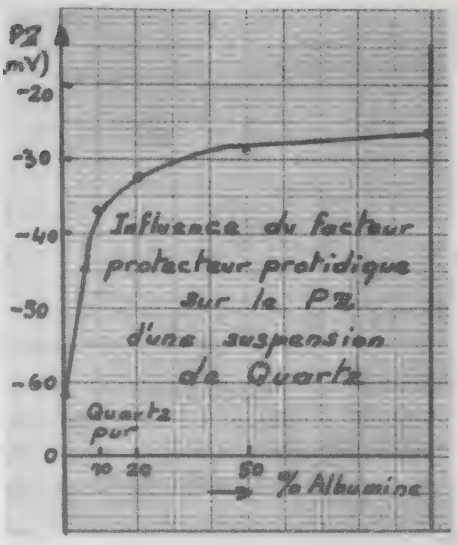
Afin d'éclaircir l'effet d'inter-action entre les colloïdes hydrophobes et hydrophiles, nous avons entrepris une étude électrophorétique sur des mélanges synthétiques moins complexes, comportant une phase minérale (quartz micronisé), avec introduction de proportions croissantes d'albumine dans la suspension.

Les variations du potentiel zêta en fonction du pourcentage de substance protidique, en poids, dans le mélange, sont transcrites dans le tableau récapitulatif ci-dessous. Les mesures étaient effectuées sur des pulpes de concentration de 2 g/l (le liquide de dilution étant de l'eau déminéralisée, pH = environ 6.7, température = 22° C.).

Nature des suspensions étudiées	Potentiel zêta moyen des particules, mV.
Suspension de quartz micronisé	- 62
Suspension d'albumine (oeufs séchés)	- 26
Suspension hétérogènes :	
Quartz + 5 % d'albumine (en poids)	- 44
Quartz + 10 % " "	- 36,7
Quartz + 15 % " "	- 34,7
Quartz + 20 % " "	- 32,3
Quartz + 50 % " "	- 29,5

Explication :

L'établissement de la courbe de variation du potentiel zêta pour différents pourcentages d'albumine (figure ci-contre) traduit que le mécanisme de l'action protectrice de l'albumine consiste en une adsorption des particules protidiques à la surface des particules de quartz, qui deviennent donc enrobées, et cela pour des pourcentages en poids d'albumine relativement faibles (de l'ordre de 5 à 10 %).

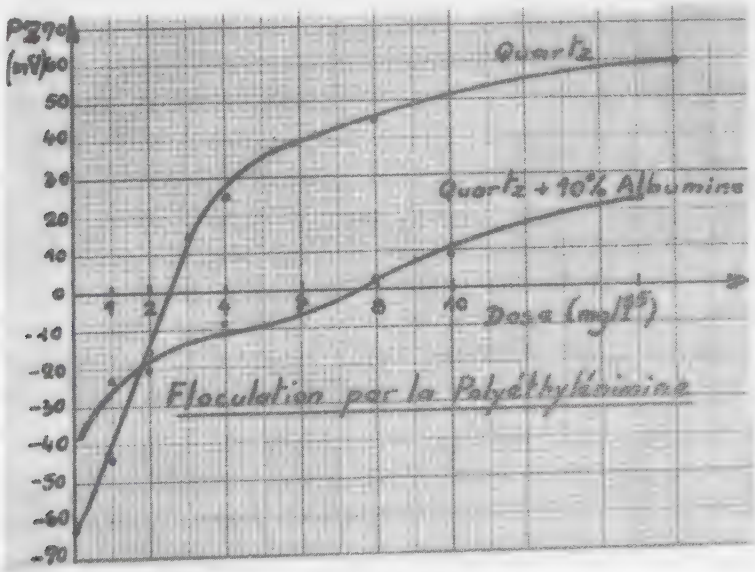


La particule de quartz sera protégée non plus seulement par sa charge électrique, mais en même temps par l'hydratation des particules d'albumine, de sorte qu'elle ne peut plus se réunir par simple collision avec les autres particules de quartz. Le colloïde protecteur (albumine) confère donc un facteur de stabilisation à la particule protégée.

L'influence, dans l'efficacité du processus de coagulation, de ce facteur protecteur (cf. les études quantitatives de ZSIGMONDY) peut être démontrée par des études électrophorétiques.

La floculation des particules de quartz micronisé (correspondant à l'annulation du potentiel zêta des colloïdes) nécessitait un apport de polyélectrolyte cationique de l'ordre de 2 à 3 mg/l (polyéthylèneimine B.A.S.F.).

La présence de 5 à 10 %, en poids de matière protidique dans la suspension de quartz fait augmenter la demande en réactif, la floculation optimale étant obtenue pour des doses plus élevées, voisines de 7 à 8 mg/l, comme le démontre la courbe de variation du potentiel zêta (figure ci-dessous).



-Traitement de floculation par la polyéthylèneimine, M = 250.000
Température 20° C. , Tension appliquée au zêtamètre = 100 V.

Quantité de polyélectrolyte ajoutée mg/l	0	1	2	3	4	5	6	8	10	15
P.Z. en mV (quartz)	-60,5	-42	- 8,9	+13,5	+27,5	+35,2	-	+47		
P.Z. en mV (quartz + 10 % albumine)	-37	-21,7	-16,2	-	-9,7	-	-5,1	+4,3	-	+22

En conclusion : Nous pouvons affirmer que ce facteur protecteur exercé par certains colloïdes du type protidique joue un rôle extrêmement important dans dans les phénomènes de floculation, et devra être pris particulièrement en considération dans le cas de suspensions à prédominance de matières organiques.

CONCLUSION GENERALE de la PARTIE THEORIQUE.

Nous pensons que les résultats des travaux obtenus au cours de cette étude théorique, sur des systèmes colloïdaux synthétiques bien définis, ont contribué à la connaissance des phénomènes de base intervenant dans les traitements de floculation.

Ces travaux nous ont permis de mieux saisir le mécanisme d'action des polymères et polyélectrolytes synthétiques, et de mettre au point un certain nombre de méthodes pratiques d'évaluation de l'efficacité floculante de ces produits.

Ils nous amènent aussi, par suite de l'étude approfondie que nous avons effectuée sur le ou les facteurs qui influent sur la stabilité des solides en suspension d'un système déterminé, à utiliser plus rationnellement les divers polymères commerciaux lors des traitements de conditionnement que nous aurons à effectuer (lors du programme pratique) sur des boues réelles à prédominance organique ou minérale.

Les divers polymères et polyélectrolytes utilisés ont une action très spécifique, qui sera fonction de la nature et des propriétés physico-chimiques des particules en suspension, et également du mode d'action qu'ils font intervenir, qui peut être soit un mécanisme purement électrostatique avec annulation du potentiel zêta des particules, soit un mécanisme mettant en oeuvre un processus d'adsorption, suivi de la formation de ponts matériels entre colloïdes avec création d'un réseau tridimensionnel nommé "floc".

D'une manière générale, les dérivés de la polyacrylamide (floculants anioniques et non ioniques) apparaissent comme des réactifs extrêmement efficaces dans le traitement de pulpes hydrophobes minérales, ou à prédominance de particules minérales. Les essais de décantation que nous avons réalisés sur ces pulpes préalablement floculées, ont montré que l'utilisation de doses minimes

(de l'ordre de 0,05 à 0,1 g/kg de matière sèche) permettait de multiplier la vitesse de sédimentation par un facteur compris entre 30 et 60.

De même en filtration, l'emploi de ces produits a permis, pour des doses du même ordre de grandeur, d'améliorer de façon considérable les performances de filtration, en diminuant la résistance spécifique à la filtration de près de dix fois par rapport à la boue non floculée.

Cependant, ces réactifs macromoléculaires, très actifs vis-à-vis de pulpes minérales à caractère hydrophobe, se sont révélés sans action notable sur des suspensions hydrophiles purement organiques, ou sur des dispersions à prédominance de matières organiques.

Seuls les polyélectrolytes cationiques du type polyéthylèneimine et polyvinylamine peuvent être utilisés si l'on veut améliorer considérablement la décantation et la filtrabilité de ces pulpes ; mais les doses nécessaires au traitement préalable de conditionnement sont nettement plus élevées, et varient suivant la nature chimique des constituants organiques et la proportion de particules hydrophiles en dispersion (on peut tabler sur une dose comprise entre 1 et 10 g par kg de matière sèche).

Le choix du meilleur système de conditionnement, pour une boue complexe car hétérogène, pose souvent de grandes difficultés. Il dépend non seulement de la nature et des propriétés physico-chimiques des particules en suspension, mais aussi des méthodes de déshumidification employées (sédimentation, filtration sous vide ou sous pression, centrifugation), dont le but est d'éliminer l'eau afin d'obtenir une matière susceptible d'être manipulée comme un produit solide.

— En sédimentation, on vise à donner à la pulpe les trois propriétés suivantes : taux rapide de décantation, limpidité du surnageant, et concentration élevée en matière solide de la boue déposée ; ce qui nous amène à utiliser un additif macromoléculaire permettant d'obtenir un floc volumineux, dense, qui soit un véritable réseau tridimensionnel capable de piéger les fines particules colloïdales (inférieures à 1 micron) qui ont tendance à rester en suspension.

Mais le mode de conditionnement assurant une bonne sédimentation n'assure pas forcément une filtration rapide, car les flocs produits par floculation varient en résistance mécanique suivant le type et la quantité de produit de conditionnement employée.

Nous pouvons dire qu'une bonne sédimentation du système colloïdal floculé est une condition nécessaire mais non suffisante, car il nous faudra tenir compte, en outre, de la compressibilité du gâteau de filtration, qui est fonction de la cohésion des flocs susceptibles de se dégrader en leurs particules composantes lorsqu'ils sont soumis aux forces mises en jeu lors d'une filtration sous vide ou sous pression. Ainsi, si la résistance du floc est faible, un système de conditionnement avantageux du point de vue sédimentation, ne l'est plus du point de vue filtration.

A titre d'exemple, nous avons noté qu'une floculation d'un système colloïdal hétérogène à 50 % de matières organiques en poids, par des polymères du type polyacrylamide, permettait une très bonne décantation de la pulpe ;

mais par suite de la faiblesse des forces de liaison entre les particules constituant le floc formé, ce mode de conditionnement ne permet pas une filtration très rapide : l'écrasement des flocs et leur désintégration provoquent très vite une diminution de la porosité du gâteau, et éventuellement le colmatage de la toile filtrante.

— Les meilleures performances de filtration sont obtenues avec des polyélectrolytes du type cationique, qui ont une action sur l'ensemble des particules en dispersion, organiques ou minérales, et par suite, ont la propriété de former des flocs peut-être beaucoup moins volumineux, mais présentant une meilleure cohésion et une plus grande résistance mécanique à l'écrasement.

Il faut noter également, pour des raisons similaires, que dans le cas d'une pulpe hétérogène floculée renfermant de fortes proportions de matières organiques, une augmentation du gradient de pression appliqué n'entraîne pas forcément une plus grande vitesse de filtration. Au contraire, étant donné la compressibilité du gâteau formé, cette élévation de pression peut provoquer la déformation et l'écrasement des flocs peu résistants ; il en résulte une modification importante de la structure du gâteau, qui devient beaucoup moins poreux. L'effet bénéfique qu'exerçait sur la filtration le conditionnement préalable sera par suite annulé.

Il nous semble que le choix de la pression à appliquer en filtration, - c'est-à-dire, en fait le choix de l'appareillage de filtration à utiliser, - dépend fortement de la nature et de la rigidité des particules en dispersion dans un système colloïdal donné ; il sera donc nécessaire, et même indispensable, de connaître de quelle manière les modifications de la pression de filtration affecteront la vitesse de filtration. (La détermination du coefficient de compressibilité de la pulpe floculée sera, à cet effet, un paramètre indicatif très intéressant).

Nos essais de laboratoire tendent à démontrer que :

- dans le cas d'un système colloïdal à proportion de matières organiques élevées, préalablement conditionné par un additif macromoléculaire, une élévation de ΔP est préjudiciable, car elle peut diminuer les effets du conditionnement par suite de l'augmentation de la compressibilité du gâteau formé (l'utilisation de faibles pressions, et par suite, d'un filtre rotatif sous vide, s'impose) ;

- par contre, un système colloïdal constitué de colloïdes et de particules minérales rigides, préalablement conditionné, ne sera que très peu affecté par une élévation de ΔP ; cela s'explique par la formation d'un gâteau peu compressible, ce qui se traduit théoriquement par une augmentation du taux de filtration, qui est proportionnelle à la différence de pression. (l'emploi de pressions élevées, et par suite, d'un filtre-presse, s'imposera).

*

* *

= A P P L I C A T I O N S P R A T I Q U E S =

AMELIORATION des PROCEDES CLASSIQUES de DESHYDRATATION des BOUES RESIDUAIRES par conditionnement préalable aux POLYELECTROLYTES

-:-:-:-

INTRODUCTION - PLAN de l'ETUDE PRATIQUE

Dans la majorité des problèmes de boues résiduaires, il s'agit en fait d'une opération de séparation des solides en suspension du liquide interstitiel ; la phase liquide doit être acceptable pour le déversement en rivière ou pour une utilisation ultérieure, et les matières solides, concentrées de façon satisfaisante pour la mise à la décharge ou l'incinération.

Les méthodes de déshumidification sont variées : nous citerons l'épaississement par sédimentation, la filtration sous vide ou sous pression, et la centrifugation.

Nous nous pencherons essentiellement sur la technique de déshydratation la plus classique, ayant fait ses preuves sur tous les types de boues, à savoir, la filtration sous vide, où il est souvent très économique de conditionner les suspensions par l'emploi de réactifs polymériques, qui permettent une rapide séparation des phases solides et liquide, et une augmentation, dans bien des cas exceptionnelle, de la capacité industrielle des filtres.

Dans l'étude de la déshydratation des boues de stations d'épuration urbaines (boues digérées notamment), nous avons effectué en outre des essais de centrifugation, afin de voir dans quelle mesure un traitement de conditionnement de ces boues par les hauts polymères de synthèse pouvait contribuer à l'amélioration de l'efficacité de séparation des phases solide-liquide, par cette technique au développement plus récent, donc moins connue et moins sûre a priori que la filtration sous vide.

Nous comparerons donc ces deux techniques de déshydratation du point de vue performance (rendement de l'appareil, siccité du gâteau obtenu, besoin en additif polymérique, etc..).

Plan des travaux effectués.

Notre étude a porté sur des boues d'origine et de nature diverses, que nous classerons en trois grandes catégories, suivant la composition chimique de leurs constituants de base (% de matières minérales ou organiques), et la plus ou moins grande affinité de ces dernières avec le milieu dispersif (intervention du problème d'hydratation). Dans chaque classe, nous choisirons deux ou trois exemples bien précis.

A - Les boues résiduaires minérales à caractère hydrophobe prédominant :

a) Les boues issues du lavage des fours Kaldo de la SOLLAC (poussières d'oxyde de fer),

b) Les boues de lavoir à charbon (schlamms des Houillères du Bassin de Lorraine - Lavoir à charbon du Puits Simon à FORBACH).

B - Les boues résiduaires minérales à caractère hydrophile :

a) Boues provenant du traitement d'eaux résiduaires de décaperie et de sulfaterie (SOLLAC),

b) Boues issues de la neutralisation d'eaux résiduaires d'une usine élaborant des produits pharmaceutiques (ROUSSEL-UCLAF à Vertolaye).

C - Les boues hétérogènes à prédominance de matières organiques à caractère essentiellement hydrophile :

a) Boues digérées de stations d'épuration urbaines :

Ces boues étant des suspensions très hétérogènes, dont la nature et la composition physico-chimique des constituants sont très variables suivant leur origine, nous avons procédé à l'étude du traitement de conditionnement de boues digérées issues de stations d'épuration urbaines différentes.

Station	Type de station	Type de boue
COLOMBES (région parisienne)	Grande agglomération	Boues strictement urbaines
FAREBERSVILLER (Cité H.B.L., Moselle)	Habitat concentré (Cité H.L.M.)	Boues urbaines de petite cité
COCHEREN (Cité H.B.L.; Moselle)	Habitat dispersé	
Ste-FONTAINE (Cité H.B.L., Moselle)	Habitat dispersé	Boues urbaines avec une fraction des constituants d'origine industrielle

b) Boues primaires et boues fraîches de stations d'épuration :

Cinq types de boues ont été étudiés :

1°- Les boues fraîches des stations de BEHREN
COCHEREN(Moselle) - Cité H.B.L., habitat concentré,
THIONVILLE (Moselle) - Grande agglomération.

2°- Les boues primaires des stations de : REUMAUX (Moselle) - Cité H.B.L., STRASBOURG (Bas-Rhin) - Grande agglomération.

RAPPEL THEORIQUE de la DETERMINATION des PARAMETRES FONDAMENTAUX en FILTRATION.
Matériel et appareillage utilisés.

La mesure quantitative de la filtrabilité est basée sur la notion de résistance spécifique à la filtration, paramètre calculé à partir de l'équation générale de la filtration (voir partie théorique de l'étude, page 58).

La résistance spécifique sera définie par l'équation :

$$\alpha = \frac{2\ b\ \Delta P\ .\ S^2}{c\ .\ \eta}$$

où b = pente de la droite obtenue en rapportant f/V = f(V) (V est le volume du filtrat recueilli en t secondes),
c = teneur en matière sèche de la boue (g/cm^3),
S = surface de filtration (cm^2),
P = pression effective de filtration (g/cm^2),
η = viscosité du filtrat (poises),
α = résistance spécifique (s^2/g).

Le paramètre α permet de calculer la capacité théorique de filtration sur filtre industriel, soit la quantité horaire de matière sèche séparée par unité de surface, exprimée en $kg/m^2/h$. Ces capacités de filtration ainsi calculées serrent de très près la réalité, et ont été vérifiées dans de nombreux cas de filtration industrielle.

Dans une filtration sous vide (mode de filtration adéquat pour les cas que nous allons utiliser), la capacité industrielle de filtration est donnée par l'expression :

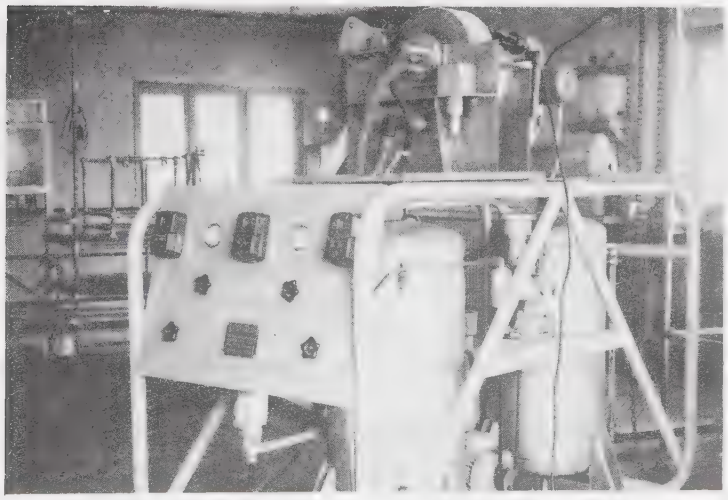
$$P = 654\ \left(\frac{x\ .\ c\ .\ \Delta P}{T\ .\ \alpha\ .\ \eta}\right)^{1/2}$$

ΔP en $kg/m^2/h$,
x = fraction de cycle correspondant à l'aspiration effective ou immersion du tambour (environ 1/3),
T = durée du cycle de filtration (minutes),
c = matière sèche par unité de volume de filtrat (kg/l),
P = pression différentielle appliquée (kg/cm^2),
η = viscosité du filtrat (centipoises),
α = résistance spécifique (en 10^7 s^2/g à la pression ΔP).

Nous avons effectué des séries d'essais statiques sur un filtre SEITZ de laboratoire (pression différentielle appliquée = 0,5 kg/cm^2, surface filtrante S = 300 cm^2). Ces essais nous permettent de déterminer la résistance spécifique à la filtration pour les diverses boues floculées et, par suite, de calculer les capacités théoriques d'un filtre sous vide industriel.

Nous avons utilisé le filtre rotatif sous vide PHILIPPE (installation pilote), uniquement à titre de vérification de certains résultats trouvés, et afin de donner un ordre de grandeur de l'humidité du gâteau filtrant, et des matières en suspension retrouvées dans le filtrat. Ce filtre présente les caractéristiques suivantes : surface filtrante = 0,1 m^2, vitesse du tambour comprise entre 6 et 60 t/h, vide appliqué = 40 à 50 cm Hg. Un agitateur mécanique maintient les particules en suspension, le filtrat est recueilli dans un ballon séparateur et extrait en continu par une pompe, le gâteau étant enlevé par râclage. Les toiles filtrantes, fournies par les Etablissements TISSMETAL-Lionel DUPONT, Département "FYLTIS", sont soit en crin nylon, soit en crin rilsan ; l'ouverture des mailles est variable et dépend de la boue à filtrer (voir photographie de l'installation pilote).

N.B. - Nous avons utilisé, au cours de nos essais, une large gamme de floculants commerciaux, fournis par les différentes firmes de fabrication de ces produits (DOW Chemical, Cyanamid Int. Co., BAYER, B.A.S.F., DIA-PROSIM, etc..), que nous tenons à remercier au passage pour leur franche collaboration).



Photographie de l'installation pilote
(filtre sous vide PHILIPPE).

FILTRATION SOUS VIDE
de BOUES MINERALES HYDROPHOBES

I - FILTRATION des boues provenant des EAUX DE LAVAGE des FOURS KALDO (SOLLAC).

A - Caractéristiques des boues Kaldo

Ce sont des boues d'aspect rougeâtre, constituées essentiellement de particules d'oxyde de fer de dimensions variables. L'analyse chimique a donné les résultats suivants :

Fe_2O_3 .... 76,87 %	SiO_2 .... 0,57 %	CaO ..... 6,4 %
FeO 9,52	P_2O_5 3,16	MgO 0,6
Fe 0,36	Al_2O_3 ... 0,3	MnO 0,57

Perte au feu 0,25 %.

Propriétés physiques du liquide de suspension :

pH = 8,5

Résistivité à 20° C. = 1090 ohms.cm

Propriétés physiques des particules en suspension :

Densité = 4,3
Potentiel zêta médian à 20° C = - 41 mV.
Répartition granulométrique :

d inférieur à 35 microns	18 %	
de 35 à 50 microns	28	
50 à 100 "	23,3	
100 à 200 "	12	
200 à 500 "	18,2	
plus de 500 "	1	environ

B - Traitement de conditionnement de la boue Kaldo par les hauts polymères.

1°- Objet du traitement - Le problème de l'Eau en tant que facteur économique en sidérurgie.

L'industrie sidérurgique est l'un des plus grands consommateurs d'eau, l'eau constituant pour elle une matière première précieuse irremplaçable. Or depuis quelques années, étant donné le développement croissant de la sidérurgie, les besoins en eau ont fortement augmenté, et continuent à le faire de façon imprévue.

Cette situation permet d'expliquer pourquoi l'eau de recyclage, dans les procédés de traitement sidérurgiques, est devenue l'un des problèmes technologiques et économiques les plus importants. Or, parmi les procédés de régénération d'eau utilisés le plus souvent industriellement, se trouvent justement les techniques de sédimentation et de filtration.

Les problèmes à résoudre à la SOLLAC consistaient précisément dans l'obtention, par filtration sous vide de la boue épaissie par sédimentation préalable, d'une séparation des phases solide-liquide la plus complète et la plus rapide possible, afin de :

- récupérer les particules solides à base d'oxyde de fer (valorisation possible dans un atelier de frittage), et réutiliser l'eau clarifiée (pour un procédé de recyclage),
- d'augmenter le rendement du filtre (notamment sa capacité de filtration), tout en abaissant si possible l'humidité du gâteau filtrant.

C'est ce double objectif qui nous a fait envisager un traitement de conditionnement des boues par les hauts polymères.

2°- Technique expérimentales.

a) Essais statiques de filtration

Nous avons effectué, sur la boue Kaldo épaissie (c = 400 g/l), une série d'essais statiques de filtration, d'une part sur la boue brute, et d'autre part sur la boue préalablement floculée, par les meilleurs polymères commerciaux des trois classes de floculants cationiques, anioniques, et non ioniques.

La dose de réactif employée était constante et égale à 10 g/m^3 de boue pour tous les réactifs macromoléculaires. Les différents résultats des essais sont rassemblés dans le tableau ci-dessous.

Tableau de récapitulation des essais statiques.

Conditions expérimentales :

ΔP appliquée = 0,5 kg/cm^2 (environ 40 cm Hg)
Toile filtrante métallique d'ouverture de maille 35 microns ;
surface filtrante = 300 cm^2.

- Boue brute (concentration = 400 g/l) :
Résistance spécifique à la filtration $\alpha_B = 0{,}178.10^7$ s^2/g

Capacité de filtration théorique P = environ 150 kg/m^2/h pour une durée du cycle de rotation T = 6 minutes et une fraction du cycle correspondant à l'aspiration x = 0,3.

Humidité du gâteau filtrant H = 16 %

- Boues conditionnées par 10 g/m^3 de réactifs polymériques.

Dose de polymère utilisée : 10 g/m^3 de boue.

Réactifs macromoléculaires		α_F en 10^7 s^2/g	Amélioration de la filtrabilité $Q_F = \sqrt{\frac{\alpha B}{\alpha F}}$	P_{Th} kg/m^2/h	Humidité du gâteau H %
Nature	Nom commercial				
Polymères anioniques	Séparan AP30 (DOW)	0,00545	environ 5,7	860	13,6
	Praestol 2900 (BAYER)	0,0063	5,3	800	15
	Sédipur TF5 (BASF)	0,0071	5,1	765	13,3
Polymères non ioniques	Superfloc 16 (Cyanamid)	0,0071	5	760	12,8
	Praestol 3000 (BAYER)	0,0098	4,25	660	13
	Sédipur TF (BASF)	0,0115	environ 4	600	13,1
Polyélectrolytes cationiques	Primafloc C7 (ROHM & HAAS)	0,0776	1,5	225	15,4
	Sédipur KA (BASF)	0;127	environ 1,2	170	15,6

b) Essais dynamiques en installation pilote.

Toile filtrante préconisée : tissu FYLTIS en Rilsan de tissage spécial (qualité Cn 418/4 L).

Les essais effectués à titre de vérification nous ont montré que l'ordre de grandeur des capacités du filtre trouvées étaient respectées (erreur chiffrable à ± 5%). L'humidité des gâteaux filtrants après conditionnement est voisine de 13,5 % en moyenne. Les matières en suspension dans le filtrat sont ramenées à une teneur égale ou inférieure à 300 mg/l dans le cas des boues floculées, d'où un rendement de filtration presque maximum.

c) Interprétation des résultats.

L'examen des résultats met en relief l'activité extraordinaire de tous les dérivés de la polyacrylamide (polymères anioniques et non ioniques). Un traitement de conditionnement de ces concentrés d'oxydes de fer, par les réactifs macromoléculaires, nous a permis de noter que pour de très faibles adjonctions de polymères (de l'ordre de 25 g par tonne de matière sèche), on pouvait augmenter la capacité industrielle d'un filtre de plus de cinq fois, tout en diminuant légèrement l'humidité du gâteau filtrant, et en obtenant un filtrat pratiquement exempt de matières en suspension, donc recyclable. Le bilan à la fois technique et économique est donc ici exceptionnel.

II - FILTRATION des BOUES RESIDUAIRES de LAVOIR à CHARBON (H.B.L.)

A - Caractéristiques des schlamms

Ce sont des suspensions hétérogènes de couleur noire, constituées de particules minérales telles que schistes argileux, quartz, oxyde de fer, alumine etc...,et en outre, des matières combustibles volatiles (comme le charbon).

Propriétés physiques du liquide de suspension :

pH = 8,15
Résistivité à 20° C. = 1220 ohms.cm

Propriétés physiques des particules en suspension :

Densité moyenne = 2,2
Potentiel zêta médian = - 36 mV.
Répartition granulométrique :

moins de 35 microns	.....	52 %
de 35 à 50 "	.....	35,6
50 à 100 "	.....	12,4
100 à 200 "	.....	7,5
plus de 200 "	.....	2,5

B - Traitement de conditionnement des schlamms par les polymères de synthèse.

1°- Essais statiques de filtration.

Ces essais de filtration ont été effectués sur des suspensions de concentration c = 125 g/l, floculées par divers réactifs macromoléculaires commerciaux, qui ont ainsi été testés avec impartialité.

La concentration de la solution floculante introduite a été fixée pour tous les additifs à 40 g/m^3. Cette dose, déterminée par "jar-test", permettait d'obtenir une bonne floculation dans la plupart des cas, puis une sédimentation satisfaisante de la suspension considérée, - condition première d'une bonne filtrabilité.

Les résultats sont rassemblés dans le tableau suivant.

Tableau de récapitulation des essais statiques.

Conditions expérimentales

$\Delta P = 0,5$ kg/cm^2
Toile filtrante métallique, ouverture 35 microns.
Surface filtrante = 300 cm^2.

- Boue brute :

Résistance spécifique à la filtration $\alpha_B = 23 \cdot 10^7$ s^2/g
Capacité de filtration théorique, en kg/m^2/h : P_{Th} = 7,5 ; 10,4 ; 13,2, pour des vitesses de rotation du tambour v = 10 t/h, 20 t/h et 30 t/h.
Humidité du gâteau H = 37,5 %

— Boues conditionnées par 40 g/m^3 d'additifs macromoléculaires :

Réactifs macromoléculaires		α_F en 10^7 s^2/g	$Q_F = \sqrt{\frac{\alpha B}{\alpha F}}$	Qualité de la floculation	P_{Th} en kg/m^2/h		
Nature	Nom commercial				T = 6 min	T = 3 min	T = 2 min
Polymères anioniques	Séparan AP 30 (DOW)	4,2	2,4	Enorme floculation (bonne cohésion du floc)	18	25	31,5
	Sédipur TF$_5$ (BASF)	3,2	2,7	Excellente floculation (avec solidité du floc formé).	20	28	35,5
	Praestol 2900 (BAYER)	15	1,25	Bonne floculation avec sédimentation rapide ; fragilité du floc très compressible	9,5	13	19
	DIA-PROSIM A-11	14	1,3				
	FA 50 FLOERGER (A.U.D.I.S.)	14,5	1,25				
Polymères non ioniques	Superfloc 16 (CYANAMID)	15	1,25	Assez bonne floculation mais flocons sans cohésion	9,5	13	19
	Praestol 3000 (BAYER)	19	négligeable		Pas d'amélioration notable		
	Sédipur TF (BASF)	21					
Polyélectrolytes cationiques	Primafloc C$_7$ (ROHM & HAAS)	18	négligeable	Très légère floculation	négligeable		
	Sédipur KA (BASF)	10	1,5	Légère floculation, petits flocs de bonne cohésion	11,5	16,5	20

2°- Essais dynamiques en installation pilote.

Ils confirment bien les résultats obtenus théoriquement (marge d'erreur inférieure à 5 % en ce qui concerne les capacités d'un filtre sous vide. Les rendements de filtration obtenus après conditionnement sont égaux ou supérieurs à 96 % (filtrat contenant une teneur égale ou inférieure à 5 g/l), l'humidité des gâteaux varie de 38 à 40 % suivant la vitesse de rotation du tambour (10 à 30 t/h) ; elle est donc sensiblement peu différente de celle d'un gâteau d'une boue brute (H = 37,5 %).

3°- Interprétation des résultats.

Un traitement préalable de conditionnement de ces boues à prédominance de matières minérales, par les polymères synthétiques, s'est donc révélé avoir une influence fort notable dans l'amélioration de la filtrabilité. Tous les réactifs commerciaux ont abaissé de façon plus ou moins nette la résistance spécifique à la filtration. Les résultats les plus significatifs ont été obtenus avec des polymères du type anionique (notamment le Sédipur TF_5 et le Séparan AP_{30}) ; qui, pour des doses de 0,3 kg par tonne de matières sèches, permettent de multiplier la vitesse de filtration par des coefficients égaux ou supérieurs à 2.5, d'où l'obtention de capacités de filtration pouvant atteindre près de 35 $kg/m^2/h$ pour des suspensions dont la teneur n'est que de 125 g/l.

Il est fort probable (voir Thèse de F. COLIN) que l'on puisse obtenir de meilleures performances en filtrant des boues plus concentrées.

Du point de vue économique, le besoin en additif macromoléculaire, relativement faible, plaide en faveur de l'emploi de ces polymères dans l'industrie.

*
* *

FILTRATION SOUS VIDE

de BOUES MINERALES HYDROPHILES

I - FILTRATION de BOUES ISSUES d'EAUX RESIDUAIRES TRAITEES de DECAPERIE-SULFATERIE (SOLLAC).

A - Origine et caractéristiques des boues.

Ces boues sont issues d'eaux résiduaires acides, qui sont constituées, - outre la charge en acide sulfurique (H_2SO_4) libre oscillant le plus souvent entre les valeurs moyennes de 250 à 450 mg/l H_2SO_4, - par du sulfate ferreux ($FeSO_4$) dans des proportions sensiblement égales, ainsi que par des huiles de graissage (dérivés de l'huile de palme), souvent solubilisées, formant la phase organique.

Ces eaux, dont le pH varie entre 1,5 et 6, sont neutralisées par la chaux, puis aérées (oxydation de Fe^{++} en Fe^{+++}), d'où la formation de boues rouge-brunâtre d'hydroxydes ferriques, qui sont concentrées dans un décanteur en vue d'une déshydratation par filtration sous vide.

Les boues étudiées avaient une teneur en matière solide c = 171 g/l, leur pH était de 10. La proportion de matière volatile présente était importante : 34 % du poids total.

B - Traitement de conditionnement par les hauts polymères.

Des tests de floculation, sous forme de "jar-test", nous ont montré que seuls les dérivés de la polyacrylamide (polymères non ioniques et anioniques) avaient une action notable sur ces suspensions concentrées, les polyélectrolytes cationiques s'avérant sans effet.

a) Choix du traitement de conditionnement.

Afin de pouvoir déterminer le ou les floculants les plus actifs, nous avons effectué des essais de filtration statiques, sur des suspensions conditionnées préalablement par une vaste gamme de produits polymériques commerciaux différents par leur nature chimique, leur masse moléculaire, l'ionicité de leurs chaînes macromoléculaires.

La dose d'additif a été fixée à 450 g/m^3 de boue (dose permettant une bonne floculation avec la plupart des réactifs utilisés).

Nous considérons comme critères de référence :

- la valeur expérimentale de la résistance spécifique à la filtration en 10^7 s^2/g,
- la valeur absolue du coefficient $Q_F = \sqrt{\frac{\alpha B}{\alpha F}}$ qui traduit l'amélioration de la filtrabilité de la boue floculée par rapport à la boue brute.

Tableau de récapitulation des résultats des essais statiques.

Boue brute : Résistance spécifique à la filtration
$\alpha_B = 12,6 \cdot 10^7$ s2/g à la pression $\Delta P = 0,5$ kg/cm^2,
Capacité théorique de filtration : 12,5 (17) kg/m^2/h
v = 10 et 20 t/h.

Boues conditionnées par 450 g/m^3 (soit 2,6 kg/tonne de matière sèche) de polymères.

Réactifs macromoléculaires		α_F en 10^7 s^2/g	$Q_F = \sqrt{\frac{\alpha_B}{\alpha_F}}$	P_{Th} (kg/m2/h	
Nature	Nom commercial			v = 10 t/h	v = 20 t/h
Polymères non ioniques	Superfloc 16 (Cyanamid)	2,7	2,2	26	37
	Sédipur TF (BASF)	1,25	3,3	40	56
	Praestol 3000 (BAYER)	0,95	3,6	45	env. 60
	DIA-PROSIM N_5	9	1,2		
Polymères anioniques	Séparan AP_{30} (DOW)	4,8	1,6		
	Praestol 2900 (BAYER)	6	1,45		
	Praestol 2750 (BAYER)	6,3	env. 1,4		
	Sédipur TF_5 (BASF)	5	env. 1,5		
	DIA-PROSIM A 11	7	1,35		

b) Détermination de la concentration économique en additif macromoléculaire.

Il nous a semblé intéressant de voir si l'on pouvait opérer à des doses plus économiques ; nous avons donc effectué des essais analogues, en faisant varier la dose de réactif introduite.

Les polymères testés étaient :
- le polymère non ionique Praestol 3000,
- le polymère anionique Séparan AP_{30}.

Nature et non commercial du polymère	Dose (mg/l ou g/m^3)	Dose kg/t de matière sèche	α_F en 10^7 s^2/g
Polymère non ionique Praestol 3000 (BAYER)	300	1,75	10,8
	400	2,3	9
	450	2,6	0,95
Polymère anionique Séparam AP_{30} (DOW)	300	1,75	11
	400	2,3	8,8
	450	2,6	4,8

c) Interprétation des résultats.

Ces résultats tendent à prouver que l'obtention d'une bonne filtrabilité de cette boue à caractère hydrophile, est réalisée par une dose de réactif bien définie. Un conditionnement à des doses de 300 à 400 g/m^3 permet déjà une bonne floculation de la suspension, mais par contre, une faible amélioration de l'indice de filtrabilité par rapport à la boue brute (voir tableau). Ce n'est qu'à partir d'une certaine dose "critique" (située à 450 g/m^3, ce qui correspond à 2,3 kg par tonne de matière sèche), que nous avons brutalement une amélioration remarquable de la filtrabilité, cela surtout pour les polymères non ioniques (notamment le Praestol 3000 et le Sédipur TF), qui permettent de multiplier la vitesse de filtration par des coefficients voisins de 3.5, d'où l'obtention de capacités de filtration pouvant atteindre 45 à 60 kg/m^2/h suivant la vitesse de rotation du tambour (voir tableau)

d) Essais dynamiques sur filtre "Philippe".

Les essais de vérification ont été effectués sur notre installation pilote, l'un sur la boue brute, l'autre sur la boue floculée par 450 g/m^3 de Praestol.

Conditions expérimentales :

Toile filtrante en tissu FYLTIS crin Rilsan CRN 150/100 L laqué
(ouverture de maille 0,020 × 0,080 mm),
Vide appliqué 40 $< \Delta P <$ 50 cm Hg.

	Vitesse tambour 1 tour en	Débit du filtre l/h/m^2	Mat. en suspension filtrat g/l	Production matières sèches kg/m^2/h	Rendement du filtre %	Humidité du gâteau %	Epaisseur du gâteau cm
Brute ..	6 min.	86	2,4	13,5	96,5	63,2	1,5
Conditionnée	6 min.	230	0,15	46,5	maximum 100	63,8	1 à 2

On note une bonne concordance entre les performances du filtre rotatif et les résultats obtenus lors des essais statiques. L'humidité du gâteau, boue brute et conditionnée, est du même ordre de grandeur, c'est-à-dire 63 à 64 %.

Le rendement de filtration après conditionnement est optimum, le filtrat étant pratiquement limpide.

II - FILTRATION SOUS VIDE de BOUES provenant d'EAUX RESIDUAIRES d'une USINE CHIMIQUE PHARMACEUTIQUE.

A - Origine et caractéristiques des boues.

L'usine de VERTOLAYE (ROUSSEL-UCLAF) élabore des produits chimiques, matières premières qui serviront dans la fabrication de produits pharmaceutiques.

Les eaux résiduaires sont formées d'eaux mères d'essorage, de lavage et rinçage, et contiennent enfin une partie des eaux de refroidissement de l'usine. Leur composition est très variable, car elle dépend des fabrications en cours ; on y note des sels minéraux (chlorures de magnésium, chrome et aluminium ; borate de sodium et métabisulfite de sodium), des solvants divers (méthanol, isopropanol, monochlorobenzène, base de Schiff, etc..), ainsi que des produits organiques du type stéroïde qui sont dégradés.

Ces eaux résiduaires peu chargées, mais dont le débit est par contre important (350 m^3/h), sont neutralisées à la chaux, passent dans deux bassins de décantation, où les boues légères d'hydroxydes de chrome et d'aluminium qui se forment, sédimentent, et peuvent être prélevées en vue d'une déshydratation par filtration.

Les boues étudiées, de pH très alcalin (11,5) ont une teneur en matière sèche voisine de 30 g/l. La proportion de matière organique présente y est importante, environ 38 % du poids total.

Ces suspensions hétérogènes, à caractère fortement hydrophile, sont peu filtrables, car étant donné leur grande compressibilité, elles colmatent très facilement les tissus filtrants ; c'est pourquoi nous avons envisagé de leur faire subir un traitement de conditionnement aux polyélectrolytes.

La boue brute avait une résistance spécifique à la filtration α_B = 27 . 10^7 s^2/g. La capacité du filtre était de 3,5 (5) $kg/m^2/h$, pour une vitesse de rotation du tambour v = 10 (20) t/h.

B - Traitement de conditionnement par les hauts polymères.

Nous avons, comme précédemment, floculé les boues par les divers types de polymères. Afin de pouvoir effectuer le choix du système de conditionnement, et déterminer la concentration polymérique nécessaire au traitement des boues, nous avons procédé à des séries d'essais statiques de filtration (de laboratoire) et dynamiques en installation pilote.

Tous les réactifs type Polyacrylamide ont diminué plus ou moins la résistance spécifique à la filtration, en modifiant la structure des gâteaux filtrants.

Les résultats les plus significatifs ont été obtenus avec des polymères non ioniques, notamment le Sédipur TF (BASF) ou le Praestol 3000 (BAYER) qui, pour des doses de l'ordre de 3 kg de produit par tonne de matière sèche, c'est-à-dire 90 g/m^3 de boue, permettent d'atteindre des capacités de filtration 3 à 4 fois plus grandes, c'est-à-dire de 13,5 (19) $kg/m^2/h$, pour une vitesse de rotation du tambour v = 10 (20) t/h., cela dans les cas les plus favorables.

Les rendements de filtration sont exceptionnels, égaux ou supérieurs à 99,5 % (filtrat limpide), mais les gâteaux filtrants sont assez humides (H % = 80 à 85), juste à la limite de la manutentionnabilité.

CONCLUSION GENERALE

(Cas des boues minérales hydrophobes et hydrophiles.

Les résultats obtenus au cours de l'ensemble des essais de filtration ont mis en relief l'effet très avantageux de l'addition des floculants organiques de synthèse sur les performances d'un filtre industriel sous vide (amélioration de la capacité de production de 3 à 5 fois suivant les cas).

Les polymères les plus actifs sont de nature anionique ou non ionique. Ce sont des dérivés de la polyacrylamide, c'est-à-dire des additifs de masse moléculaire très élevée (5 à 10 millions), qui provoquent la floculation par un mécanisme d'adsorption, puis de réticulation par pontage entre particules adjacentes (voir partie théorique de notre étude, page 45).

— Dans le cas des suspensions minérales strictement hydrophobes (fours Kaldo, schlamms), la faible consommation de ces produits (il faut tabler entre 10 et 300 g d'additifs/tonne de matière sèche) contrebalance déjà nettement le coût relativement élevé encore de ces réactifs (15 F en moyenne par kg de poudre sèche, remené à 13 F dans le cas de grande consommation).

— Pour les suspensions minérales à caractère hydrophile (boues d'hydroxydes métalliques), très difficiles à filtrer car très compressibles, le besoin en additif est beaucoup plus élevé, car l'hydratation des particules joue ici un rôle fondamental dans la stabilité de ces suspensions (il faudra tabler sur des doses comprises entre 2 et 3 kg d'additifs par tonne de matière sèche).

Néanmoins, il est presque certain que ces polymères s'imposeront à brève échéance, et joueront un rôle capital dans la majorité des problèmes de déshydratation des boues à prédominance de matière minérale, et cela dans les industries les plus variées (houillères, sidérurgie et exploitations minières, travail et galvonoplastie des métaux...).

PROBLEME de la DESHYDRATATION des BOUES d'EGOUTS de STATIONS d'EPURATION

INTRODUCTION

Le traitement, le séchage et l'évacuation des boues restent la partie la plus gênante du traitement des eaux d'égouts.

Dans le domaine du traitement, deux groupes de procédés sont appliqués à l'épuration de ces eaux résiduaires urbaines : les procédés physiques et les procédés biologiques.

— Les procédés physiques (dilacération puis décantation) constituent l'épuration primaire, permettant l'élimination d'une forte proportion des matières minérales, ainsi que des matières organiques décantables.

— Les procédés biologiques constituant l'épuration secondaire provoquent l'élimination de la pollution organique, par l'action de certains microbes se développant en milieu aérobie dans les eaux résiduaires quand elles sont soumises à une aération prolongée. Ils aboutissent à la production de boues qui mélangées aux boues primaires subissent un second traitement biologique, anaérobie, qui a pour but de réduire leur teneur en matières organiques fermentescibles et de les épaissir. Il en résulte finalement des boues digérées, qu'il faudra sécher pour pouvoir les utiliser comme compost ou les envoyer à la décharge, telles quelles ou après incinération.

Dans le passé, cette opération a été réalisée sur des lits à l'air libre, par séchage naturel. A présent, étant donné le développement considérable des cités urbaines, il est d'usage de tabler, pour les boues digérées issues des stations d'épuration, sur une dotation de 15 à 20 habitants par m^2. On aboutit donc à des surfaces occupées des lits de séchage très importantes, qu'il n'est pas facile de dégager dans les plans d'urbanisme. L'entretien des lits requiert en outre une main-d'oeuvre, rendant cette opération plus ou moins onéreuse.

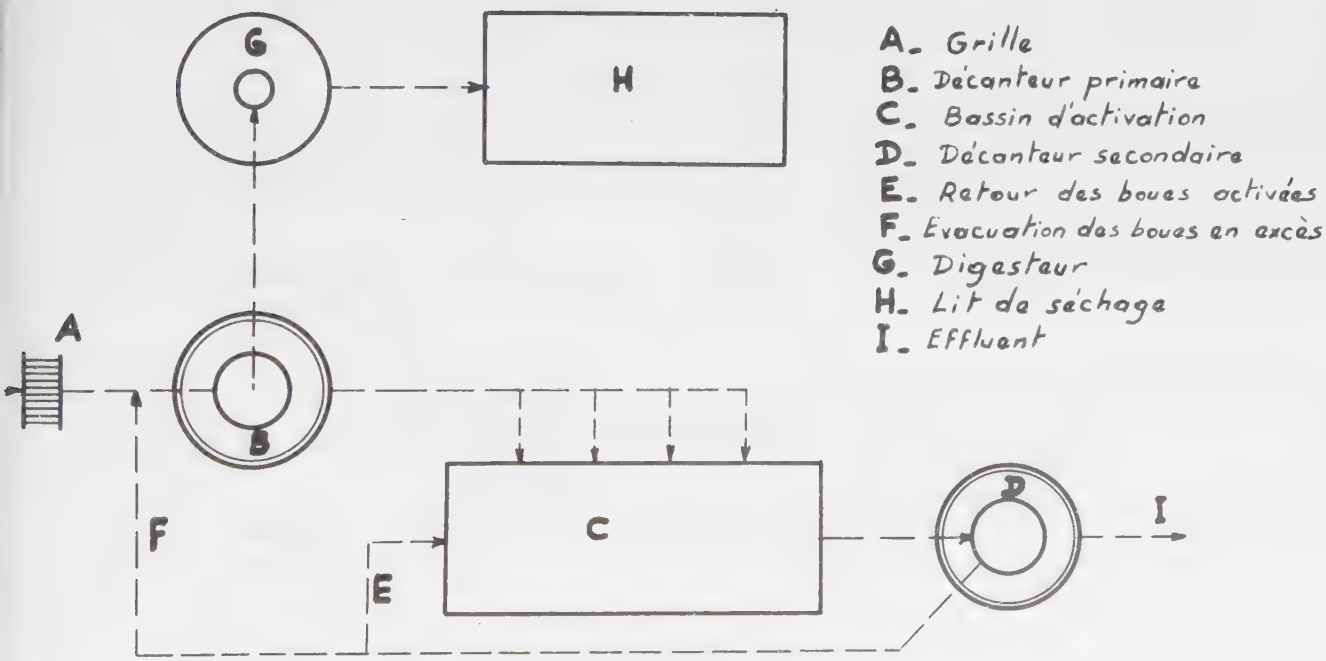
Pour toutes ces raisons, on peut dire que la tendance actuelle est de se détourner de plus en plus de cette solution simpliste du séchage, pour recourir à des techniques plus élaborées et plus scientifiques permettant, par une déshydratation mécanique, d'aboutir à un résultat beaucoup plus rapidement.

Dans le domaine du séchage des boues, ces dernières années ont vu l'introduction de plusieurs modifications et perfectionnements dans les techniques de déshydratation employées couramment, à savoir la filtration sous vide ou la centrifugation ; il s'agit notamment du conditionnement préalable des boues avant la séparation des phases solide-liquide, à l'aide de produits synthétiques (polyélectrolytes) qui, dans un avenir assez proche, seront amenés vraisemblablement à remplacer les additifs traditionnels ($FeCl_3$, chaux, etc...).

Dans notre étude, nous examinerons en particulier dans quelle mesure un traitement préalable de floculation par polyélectrolytes peut améliorer, d'une part, les rendements d'un filtre sous vide ou d'une centrifugeuse, et aboutir, d'autre part, à une meilleure déshydratation de la boue elle-même.

Nos travaux porteront essentiellement sur les boues digérées de stations d'épuration, et également, - mais à un degré moindre -, sur les boues primaires ou fraîches de ces stations.

_ Schéma d'une station d'épuration par Boues Activées _



DESHYDRATATION des BOUES DIGEREES de STATIONS d'EPURATION Conditionnées aux POLYELECTROLYTES (Technique de deshumidification : FILTRATION sous VIDE)

Un certain nombre d'auteurs, parmi lesquels SWANWICK, BASKERVILLE, BUHL, McGUIRE, SHERBECK, etc ..., se sont penchés sur le traitement et le séchage des boues d'égouts.

Cependant, jusqu'à présent, les travaux effectués dans ce domaine n'ont pas permis d'établir de bases très solides susceptibles de prévoir l'efficacité d'un polymère donné pour le conditionnement d'une boue particulière, et le besoin en additif macromoléculaire (détermination quantitative de la dose économique) nécessaire à une bonne filtrabilité, et à la déshydratation satisfaisante de la boue considérée.

Cela tient au fait qu'à l'heure actuelle, on n'a pas encore acquis une maîtrise suffisante dans l'emploi de ces floculants synthétiques. Le technologue chargé du traitement de ces boues ne possède en général qu'une idée assez vague du mécanisme d'action de ces produits, ce qui justifie pleinement l'étude théorique que nous avons entreprise.

En outre, ces suspensions concentrées, très hétérogènes, sont de nature et de composition physico-chimique souvent très différentes suivant leur origine (boue strictement urbaine ou à caractère partiellement industriel), et même suivant le mode de vie (alimentation des habitants variée suivant la région).

Il n'est en effet pas deux applications identiques, et il faut des travaux sur un nombre aussi grand que possible de boues différentes, pour pouvoir connaître les principaux facteurs mis en oeuvre dans la floculation et avant de tirer pleinement avantage de ces produits polymériques.

Afin de nous faire une idée précise, assez globale, sur l'amélioration que peut apporter un traitement de conditionnement dans la déshydratation de ces pulpes, nous avons porté notre attention sur quatre boues digérées de stations d'épuration.

— Coefficients de filtrabilité et caractéristiques physico-chimiques des boues digérées des quatre types de stations d'épuration.

Nous avons rassemblé les diverses déterminations physico-chimiques effectuées sur ces boues, dans les laboratoires d'analyse de l'I.R.H., dans le tableau suivant.

Stations (importance et type)	Type de boues digérées	Concentration de la boue	pH de la boue	D.C.O. mg O_2/l	D.B.O. mg O_2/l	Proportion MV/MS	Acides volatils totaux mé/l de filtrat	N org/ g de MS mg/g	N org/ g de MV mg/g	Résistance spécifique 10^7 s^2/g
Ste-FONTAINE (habitat dispersé, env. 10.000 habitants).	Boue urbaine avec fraction spéciale d'origine industrielle	5,5 %	6,75	72.600	env. 1700	46,7 %	0,9	8,5	18,4	205
COCHEREN Cité H.B.L. (habitat dispersé, env. 10.000 habitants).	Boue urbaine	3,6 %	5,95	77.000	19.200	64 %	13,2	env. 9	14	2300
FAREBERSVILLER Cité H.B.L. (habitat concentré, env. 10.000 habitants).	Boue strictement urbaine	3,3 %	5,80	41.500	17.400	75,4 %	43	41	54,5	3939
COLOMBES Cité parisienne, grande agglomération	Boue strictement urbaine	3,7 %	7,30	env. 30.000	3.120	50,4 %	15	20,6	41,6	1450

N.B. - Comme le témoigne le tableau ci-dessus, ces boues, de concentration variant entre 3,5 et 6 %, possèdent des caractéristiques physico-chimiques très diverses. Elles ont des résistances spécifiques à la filtration variables, qui sont très élevées. Etant donné, en outre, leur forte compressibilité, - le coefficient "s" variant entre 0,75 et 0,9 (voir pour sa détermination la partie théorique), ces boues digérées ne sont pas filtrables, sans un conditionnement préalable, sur filtre sous vide classique, car il y a colmatage immédiat des tissus filtrants.

L'utilisation du filtre à précouche a été préconisé étant donné le coût relativement bas de la précouche. Cependant, les rendements de filtration sont faibles (inférieurs ou égaux à 5 kg/m^2/h), et cette technique de filtration ne permet pas de travailler en continu. Elle ne semble donc intéressante que dans des cas bien particuliers (boues très colloïdales). C'est pourquoi nous avons envisagé d'une manière générale un traitement de conditionnement préalable des boues aux polyélectrolytes, et l'utilisation d'un filtre sous vide classique.

I - FILTRATION SOUS VIDE de BOUES DIGEREES CONDITIONNEES par les HAUTS POLYMERES SYNTHETIQUES.

A - Cas des boues digérées de SAINTE-FONTAINE

1°- Etude du traitement de conditionnement par les polyélectrolytes. Essais statiques de filtration.

Des tests de floculation sous forme de "jar-tests", effectués sur ces suspensions hétérogènes à forte proportion de matières organiques, avaient montré qu'on pouvait conditionner ces boues par les hauts polymères.

Afin de trouver le ou les réactifs macromoléculaires commerciaux présentant la plus grande activité en filtration, nous avons effectué au laboratoire, sur des pulpes floculées, une série d'essais statiques de filtration permettant de déterminer le traitement de conditionnement qui est techniquement et économiquement le plus intéressant.

a) Choix du traitement de conditionnement.

Nous utiliserons une large gamme d'additifs macromoléculaires commerciaux. La concentration des solutions floculantes était maintenue constante et égale à 100 g par m^3 de boue à traiter, ce qui correspond à 1,8 kg de polymères par tonne de matière sèche. Cette dose permettait une excellente floculation de la suspension considérée.

Les critères de référence et de comparaison étaient :

α , résistance spécifique à la filtration, en s^2/g,

$Q_F = \sqrt{\dfrac{\alpha \text{ brute}}{\alpha \text{ floculée}}}$, coefficient traduisant l'amélioration de la filtrabilité après conditionnement.

Les résultats des essais sont rassemblés dans le tableau ci-après.

Tableau I

Boue brute (teneur 5,5 % - MV/MS = 46,7 %, $\alpha_B = 205 \cdot 10^7$ s^2/g).

Réactifs macromoléculaires		α_F en 10^7 s^2/g	$Q_F = \sqrt{\frac{\alpha_B}{\alpha_F}}$	Qualité de la floculation	P_{Th} en $kg/m^2/h$	
Nature	Noms commerciaux				T = 6 min. (v= 10 t/h	T = 3 min. v= 20 t/h
Cationiques	Sédipur KA (BASF)	1,45	13,5	Bonne floculation. Obtention de petits flocs de bonne cohésion mécanique	21	28
	Primafloc C-7 (ROHM & Haas)	1,5	13,5		21	28
	Purifloc C-32 (DOW)	3	8,25		14	20
	DIA-PROSIM C 16	5,5	6,1		10,5	14,5
	Praestol 184 K (BAYER)	2,6	9		15	21
Non ioniques	Praestol 3000 (BAYER)	33	2,5	Bonne floculation. Gros flocs de forte compressibilité, sans solidité.	Boues non filtrables sur filtre classique sous vide	
	Sédipur TF (BASF)	28	2,7			
Anioniques	Séparan AP_{30} (DOW) Sédipur TF_5 (BASF)	Amélioration négligeable		-d°-	-d°-	
Traitement classique par les sels	5 % $FeCl_3$ + 10 % chaux	1,65	11,5	Petite floculation, mais bonne filtrabilité	19	27

b) Influence de la concentration des solutions polymériques sur la filtrabilité de la boue - Recherche du traitement le plus économique.

Nous avons effectué, avec les deux polyélectrolytes cationiques présentant la plus grande activité floculante (voir tableau I), une autre série d'essais statiques de filtration, en faisant varier la dose de polymère introduite dans la suspension.

Tableau II

Nature et nom commercial du polymère	Dose g/m^3	Dose, kg/T de MS	α_F en 10^7 s^2/g	$Q_F = \sqrt{\frac{\alpha_B}{\alpha_F}}$	P_{Th} en $kg/m^2/h$	
					v = 10 t/h	v = 20 t/h
Polyélectrolyte cationique Sédipur KA (BASF)	150	2,75	2	10	18	25
	100	1,8	1,5	13,5	21	28
	80	1,5	2,6	9	15	21
	55	1	4	7	12,5	17,5
Polyélectrolyte cationique Primafloc, C_7 (ROHM & HAAS)	100	1,8	1,5	13,5	21	28
	80	1,5	4,5	6,7	11,3	16,3
	55	1	6	5,8	10	14
Traitement combiné Sels + Polyélectrolyte cationique $FeCl_3$ + Sédipur KA.	25 + 2,5 % $FeCl_3$	0,5 + 25 $FeCl_3$	4	7	12,5	17,5

c) Interprétation des résultats des tableaux I et II.

Les boues de Ste-Fontaine, relativement bien digérées (comme en témoigne le pH d'environ 7, ainsi que le dosage des acides volatils totaux), avaient une teneur moyenne en matières volatiles (46 %), car elles provenaient d'une combinaison d'eaux usées domestiques et d'eaux résiduaires industrielles.

Les résultats de nos essais prouvent que ces boues sont facilement conditionnables à l'aide d'un traitement classique (coagulants traditionnels $FeCl_3$ + chaux), et mettent en relief l'activité exceptionnelle des polymères synthétiques, particulièrement des polyélectrolytes cationiques (voir tableau I).

Ces derniers notamment (le Sédipur KA (BASF) et le Primafloc C_7 (ROHM & HAAS)) améliorent la vitesse de filtration d'une façon extraordinaire, - plus de 13 fois dans le cas le plus favorable, - en permettant l'obtention de capacités de filtration très élevées de 21 et 28 $kg/m^2/h$, suivant la vitesse de rotation du tambour du filtre (v= 10 et 20 t/h).

Les polymères dérivés de la polyacrylamide (non ioniques et anioniques) floculent également ces suspensions à teneur en matières volatiles inférieure à 50 %, mais les flocs formés ont une cohésion mécanique trop faible pour permettre une amélioration notable de la filtrabilité de ces boues. Nous rejoignons ici les conclusions émises lors de l'étude théorique que nous avons entreprise précédemment.

Le bilan économique, si nous comparons les prix de revient des traitements de conditionnement par réactifs chimiques et par polyélectrolytes, est en faveur de ces derniers.

En effet, en considérant que l'on obtient encore des capacités de filtration respectivement de 15 (20) et 10 (14) $kg/m^2/h$ pour des doses de 1,5 et 1 kg de polymère par tonne de solides secs, - ce qui est appréciable, - ces boues peuvent être conditionnées pour des prix moyens variant entre 14 et 22 F par tonne de matières sèches.

2°- Etude à l'échelle industrielle - Essais dynamiques en installation pilote.

Conditions expérimentales :

Vide appliqué $40 < \Delta P < 50$ cm Hg

Toile filtrante en tissu "FYLTIS" crin nylon d'ouverture de maille 104 microns.

	Vitesse du tambour, v t/h	Débit du filtre $l/m^2/h$	Matières en suspension g/l	Production de solide sec $kg/m^2/h$	Rendement du filtre %	Humidité du gâteau %	Epaisseur du gâteau cm
Boue Floculée par 100 g/m^3 Sédipur KA (BASF)	10	440	0,16	24	99,5	75,5	1,5
Boue floculée par 5 % $FeCl_3$ + 10 % CaO	10	430	0,5	23	99	74	1
Boue floculée par 2,5 % $FeCl_3$ + 25 g/m^3 de Sédipur KA	10	260	0,2	13,8	99,5	75,2	1,5

Les productions de solide sec, en $kg/m^2/h$, étaient du même ordre de grandeur que celles obtenues lors des essais statiques, qui se sont révélées cependant légèrement inférieures (erreurs de l'ordre de 10 %).

Les gâteaux de filtration se détachaient aisément des tissus filtrants (aucun indice de colmatage n'a été noté). Les humidités des cakes étaient voisines de 75 %, et semblaient légèrement supérieures dans le cas des boues traitées par polymères, qui produisaient cependant un bilan thermique plus favorable et une quantité moindre de cendres.

Les rendements de filtration étaient exceptionnels et nettement en faveur des floculants polymériques (filtrat contenant des teneurs de l'ordre de 200 mg/l).

B - Cas des boues digérées de COCHEREN.

Ces boues de couleur noire, provenaient d'eaux usées ménagères d'une petite cité des Houillères du Bassin de Lorraine (environ 10.000 habitants).

De concentration voisine de 4 %, de pH d'environ 6 (ce qui dénote un état de digestion moyen), ces boues contenaient une forte proportion de constituants organiques à caractère plus ou moins hydrophile (MV/MS = environ 65 %).

Il faut cependant noter la présence, en très faible quantité, de matières protidiques parmi ces constituants volatils, comme en témoigne le dosage de l'azote organique de ces boues (voir tableau des caractéristiques physico-chimiques des boues, page 118).

Des tests de floculation préliminaires, effectués sur ces suspensions hétérogènes à prédominance de matières organiques, ont montré que seuls les floculants commerciaux du type cationique réagissaient avec une certaine efficacité vis-à-vis de ces pulpes (ce qui rejoint une fois encore les conclusions émises lors de notre programme d'études théoriques).

1°- Traitement de conditionnement des boues de COCHEREN par les polyélectrolytes cationiques.

- Essais statiques de laboratoire.

Les résultats des essais statiques de filtration, effectués sur des boues conditionnées (à des doses variables) par les polyélectrolytes cationiques commerciaux les plus actifs, sont rassemblés dans le tableau ci-dessous.

Les critères de référence étaient toujours :

- la valeur expérimentale du coefficient de filtrabilité α en 10^7 s^2/g,
- et la valeur absolue du coefficient Q_F traduisant l'amélioration de la vitesse de filtration.

Tableau de récapitulation (I)

Conditions expérimentales :

$\Delta P = 0,5$ kg/cm^2 (environ 40 cm Hg),
Boue brute (concentration 3,6 %), MV/MS = 64 %,

Réactifs macromoléculaires. Noms commerciaux. - Nature.	Dose g/m^3	Dose kg/T. de MS.	α_F en 10^7 s^2/g	$Q_F = \sqrt{\frac{\alpha B}{\alpha F}}$	P_{Th} en kg/m^2/h v = 10 t/h.	v = 20 t/h.
Sédipur KA (B.A.S.F.) Polymère cationique	100	2,8	9,4	15,5	7	9
	150	4	6,2	19,25	8,5	12
	175	5	4,2	23	10,5	14
	200	5,6	8	17	7,5	9,8
Primafloc C_7 (ROHM & HAAS) Polymère cationique	150	4	18	11,3		
	175	5	6,5	18,5		
	200	5,6	7,2	18,25		
Traitement classique $FeCl_3$ (5 %) + CaO (15 %)		5 % $FeCl_3$ + 15% CaO	6,25	19	8,5	env. 12
Traitement combiné $FeCl_3$ (3%) + Sédipur KA (50 g/m^3).	50 + $FeCl_3$	3 % + 1,4	5,6	env.20	8,8	12,6

N.B.- Ce tableau donne en outre les résultats obtenus par :

a) un traitement de conditionnement classique ($FeCl_3$ + CaO) à des doses de 5 % $FeCl_3$ + 15 % CaO rapportées au poids de la teneur de la boue,

b) un traitement de conditionnement combiné ($FeCl_3$ + polymère cationique) aux doses de 3 % $FeCl_3$ et 1,4 kg de polymère par tonne de matière sèche (c'est-à-dire 50 g de Sédipur KA par m^3 de boue à traiter).

— Essais dynamiques en installation pilote (filtre rotatif sous vide PHILIPPE) - Contrôle des résultats trouvés.

Conditions expérimentales:

Vide appliqué : $40 < \Delta P < 50$ cm Hg.
Toile filtrante tissus FYLTIS en crin nylon d'ouverture de maille 104 µ.

	Vitesse du tambour, v = t/h.	Débit du filtre $l/m^2/h$	Matières en suspension g/l	Capacité du filtre $kg/m^2/h$	Rendement du filtre, %	Humidité du gâteau %	Epaisseur du gâteau cm
Boue conditionnée par 175 g/m^3 Sédipur KA (5 kg/T de M.S.)	10	260	0,21	11	99	81	1,5
Conditionnement mixte $FeCl_3$ (3 %) + Sédipur KA (1,4 kg/T de M.S.)	10	240	0,25	9,5	99	80,2	2

2°- Conclusions - Interprétation des résultats.

Les résultats des séries de tests de filtration effectués au laboratoire, confirmés par les essais dynamiques sur filtre sous vide PHILIPPE, mettent en évidence les améliorations remarquables des performances qu'apporte le conditionnement des boues par les polymères du type cationique.

Dans le cas le plus favorable, la vitesse de filtration est multipliée par un coefficient de l'ordre de 23 (d'où l'obtention de capacités de filtration intéressantes de 11 à 14 $kg/m^2/h$, suivant la vitesse de rotation du tambour). Le filtrat étant pratiquement exempt de matières en suspension, les rendements de filtration étaient optima. La siccité des gâteaux est voisine de 20 %, ce qui les rend manutentionnables.

Si, du point de vue technique, ces produits polymériques semblent s'imposer, le coût de l'emploi de ces polyélectrolytes comme floculants, dans les opérations de traitement de déshydratation des boues de ce type, semble être du même ordre de grandeur, et même légèrement supérieur, aux coagulants traditionnels (cela en se basant sur une demande de réactif macromoléculaire de 150 g par m^3 de boue, c'est-à-dire 4 kg de produit par tonne de solide sec).

L'intérêt de ces produits polymériques réside cependant dans leur utilisation en très faible quantité par rapport aux sels (4 kg de polyélectrolytes contre 200 kg de sels par tonne de matière sèche de la boue) pour l'obtention d'une capacité industrielle du filtre, en $kg/m^2/h$, d'un même ordre de grandeur.

Ils offrent donc le grand avantage de ne pas augmenter le volume des boues, c'est-à-dire de ne pas accroître les matières minérales enfournées, d'où une réduction importante de la consommation en calories lors de l'incinération.

Les considérations purement économiques nous ont fait envisager, en outre, un traitement de conditionnement utilisant en combinaison le chlorure ferrique, $FeCl_3 . 6 H_2O$, et le polyélectrolyte cationique Sédipur KA (B.A.S.F.).

L'emploi de 3 % de $FeCl_3$ et de 0,14 % de Sédipur KA (rapporté au poids sec de la teneur de la boue) nous a permis d'atteindre des performances très valables (voir les tableaux), pour des prix de revient de l'ordre de 25 à 30 F par tonne de solide sec.

C - Cas des boues digérées de FAREBERSVILLER (Cité H.B.L., Moselle) et de COLOMBES (grande agglomération, banlieue parisienne).

Ces suspensions étaient très différentes de celles examinées précédemment, cela par leur nature et leur composition; ainsi qu'en témoignent les déterminations physico-chimiques du tableau page 118.

Ce sont des boues strictement urbaines :

La boue de FAREBERSVILLER est issue d'eaux résiduaires ménagères d'une petite cité des Houillères du Bassin de Lorraine (habitat concentré (H.L.M.) d'environ 10.000 habitants dont le mode de vie est souvent très différent).

D'une teneur de 3,3 %, cette suspension hétérogène, à proportion de matières volatiles très élevée (75 %), était dans un état de digestion très médiocre : pH acide (5,8), dosage des acides volatils totaux = 43 mé/l de filtrat (ce qui est déjà important).

La boue de COLOMBES, de teneur voisine de 4 %, est une boue urbaine classique de grande agglomération. L'état de digestion est de bonne qualité, comme en témoignent le pH (environ 7), le dosage des acides volatils (15 mé par litre de filtrat), et la proportion de matières volatiles ramenée à près de 50 %.

Ces suspensions très hétérogènes avaient des coefficients de filtrabilité très élevés, respectivement de 3950 et 1450 . 10^7 s^2/g.

Le caractère commun à ces boues urbaines réside dans la forte teneur en matières protidiques de la phase organique et volatile, mise en évidence par le dosage de l'azote organique par la méthode KJELDAHL.

1°- Traitement de conditionnement des boues par les hauts polymères commerciaux.

Nous avons effectué trois types de traitement de conditionnement :

a) Conditionnement par les polyélectrolytes cationiques les plus actifs (Sédipur KA et Primafloc), introduits à des doses variables,

b) Conditionnement chimique classique ($FeCl_3 . 6 H_2O + CaO$),

c) Conditionnement mixte par les polyélectrolytes cationique et anionique introduits successivement.

— Essais statiques effectués au laboratoire sur la boue de FAREBERSVILLER.

Conditions expérimentales : $\Delta P = 0,5\ kg/cm^2$,
Surface filtrante $S = 300\ cm^2$.

Boue de Farebersviller (concentration = 3,3 %, MV/MS = 75,4 %).
$\alpha_B = 3939 \cdot 10^7\ s^2/g$.

Tableau de récapitulation (I)

Réactifs de floculation - Noms commerciaux - Nature	Dose, g/m^3	Dose, kg/T de M.S.	α_F en $10^7\ s^2/g$	$Q_F = \sqrt{\frac{\alpha_B}{\alpha_F}}$	Observations
Sédipur KA (B.A.S.F.) (Polymère cationique)	300 400 500	9 12 15	140 36 32	5,3 10,5 11	
Primafloc C_7 (ROHM & HAAS) (Polymère cationique)	300 400 500	9 12 15	560 170 18	2,6 4,8 env.15	Boues non filtrables (α trop élevé).
Traitement classique par les sels		5%$FeCl_3$ 10% CaO	265	3,8	
		10%$FeCl_3$ 15 % CaO	27	12	
Traitement de conditionnement double (cationique + anionique) Sédipur KA (B.A.S.F.) + Séparan AP_{30} (DOW)	300 + 50	env. 10	28	env11,8	$P_{Th} = 7\ (9)$ $kg/m^2/h$ pour v = 10 (20) t/h.
	300 + 100	env. 12	17	15,2	
	400 + 100	env. 15	10	env.20	

— Essai dynamique de contrôle en installation pilote.

Boue de FAREBERSVILLER conditionnée successivement par 400 g de Sédipur KA par m^3 de boue et 100 g de Séparan AP_{30} par m^3 de boue (ce qui correspond à 15 kg d'additifs par tonne de matière sèche).

Vitesse de rotation du tambour t/h.	Débit du filtre $l/m^2/h$.	Capacité de filtration $kg/m^2/h$.	Matières en suspension g/l	Humidité du gâteau %	Rendement du filtre %
10	270	8,6	0,350	85	99

— Essais statiques à l'échelle du laboratoire sur les boues de COLOMBES

Conditions expérimentales : $\Delta P = 0,5\ kg/cm^2$
Surface filtrante $S = 300\ cm^2$.

Boue brute (concentration C = 3,7 % ; MV/MS = 50,4 % ;
$\alpha_B = 1450 \cdot 10^7\ s^2/g$).

Réactifs de floculation - Noms commerciaux - Nature	Dose g/m^3	Dose kg/T de M.S.	α_F en $10^7\ s^2/g$	$Q_F = \sqrt{\frac{\alpha_B}{\alpha_F}}$	Capacité de filtration théorique pour T= 6 min	T = 3 min
Sédipur KA (Polyélectrolyte cationique)	300 400 500 1000	7,5 10 12,5 25	48 34 30 26	5,5 6,5 7 7,5	Boues non filtrables malgré une bonne floculation de la suspension.	
Traitement classique par les sels $FeCl_3$ + CaO	$FeCl_3$ CaO $FeCl_3$ CaO $FeCl_3$ CaO	5 % 10 % 10 % 15 % 15 % 15 %	690 43 24	négligeable 5,75 7,75	Boues non filtrables	
Traitement mixte (polymères cationique + anionique)	250 + 50	7,5	19	9		
Sédipur KA + Séparan AP_{30}	300 + 100 400 + 100	10 12,5	3,9 3,6	18 20	P_{Th}=10,6 pour v=10t/h P_{Th} = 11	14,8 pour v=20t/h 15,5

— Essai dynamique de vérification sur installation pilote.

Boue conditionnée par 300 g/m^3 Sédipur KA + 100 g/m^3 Séparan AP_{30} (ce qui correspond à une dose d'additifs de l'ordre de 1 % sur la base des solides secs de la boue).

Vitesse de rotation du tambour t/h.	Débit du filtre $l/m^2/h$	Capacité de filtration $kg/m^2/h$	Matières en suspension g/l	Rendement du filtre %	Humidité du gâteau %
10	240	env. 11	0,150	99	env. 82

2° - Explication des résultats expérimentaux.

Les résultats des essais (statiques et dynamiques) mettent en relief la grande activité des hauts polymères synthétiques (notamment du polymère du type cationique) vis-à-vis de ces suspensions ; un traitement de conditionnement par ces additifs permet d'améliorer considérablement la vitesse de filtration (voir tableau des résultats) des boues brutes.

Cependant, il faut noter que même pour des adjonctions importantes de réactifs macromoléculaires cationiques (un excès semblant préjudiciable), on obtient encore des valeurs numériques très élevées des coefficients de filtrabilité (égaux ou supérieurs à $25 \cdot 10^7$ s^2/g) pour des doses de 1,5 % de polymère sur la base de la teneur en solide sec des boues. Il est donc impensable d'envisager un traitement de conditionnement de ce type, si l'on désire augmenter d'une manière efficace, et en même temps rentable économiquement, la performance d'un filtre.

L'obtention de coefficients de filtrabilité α inférieurs ou égaux à $10 \cdot 10^7$ s^2/g est indispensable si l'on désire tirer profit, en filtration, d'un conditionnement préalable des boues par polyélectrolytes.

Le traitement chimique classique par les sels ($FeCl_3$ + CaO) à des doses même élevées, effectué parallèlement à titre comparatif, s'est soldé par un échec identique ($\alpha = 43 \cdot 10^7$ s^2/g après adjonction de 10 % $FeCl_3$ + 15 % CaO).

On peut se demander à quoi est due la grande difficulté que l'on éprouve pour conditionner correctement ces boues urbaines. Les déterminations physico-chimiques nous permettent d'émettre les hypothèses suivantes.

a) Les boues urbaines étudiées étaient des suspensions complexes hétérogènes à proportion de matières organiques volatiles très élevée (boue de FAREBERSVILLER, MV/MS = 75 %). L'importance du degré d'hydratation de ces particules peut être considérée comme une cause de la haute stabilité de ces suspensions.

b) L'analyse chimique (dosage de l'azote organique en particulier) nous a permis de mettre en évidence la proportion extrêmement importante de colloïdes organiques d'origine biologique, dont les propriétés physico-chimiques sont voisines de celles des protéines.

Les matières protidiques, outre leurs caractères hydrophiles que l'on peut attribuer aux groupes fonctionnels et à la structure chimique même de leurs molécules, possèdent la propriété d'exercer une forte action protectrice, en venant s'adsorber préférentiellement sur les autres colloïdes en suspension, ce qui a pour conséquence de provoquer soit un obstacle stérique à l'approche étroite des particules, empêchant ainsi leur agglomération, soit de conférer à la surface des particules une nouvelle propriété à caractère hydrophile en rapport avec celle des colloïdes adsorbés.

Ce facteur protecteur (que nous avons mis en évidence lors de notre étude théorique, page 93) va jouer un rôle fondamental dans la stabilisation de ces suspensions, et, à ce titre, peut être considéré comme la cause profonde :

- des difficultés éprouvées dans le conditionnement de ces types de boues,
- de la demande en réactifs macromoléculaires très élevée nécessaire au traitement.

La forte teneur en matières protidiques pourrait expliquer aussi pourquoi un traitement de conditionnement mixte (polymères cationique - anionique ajoutés successivement dans les proportions 3/4 et 1/4 est beaucoup plus efficace qu'un traitement uniquement par polyélectrolytes cationiques, qui ne permet qu'une amélioration insuffisante de la filtrabilité.

On peut suggérer que le polymère cationique, introduit dans des proportions suffisantes, mais non en excès, neutralise les charges électriques superficielles négatives des particules, en permettant déjà une certaine agglomération de ces dernières. Le polymère anionique renforcera la floculation, car il entre en réaction avec les différents groupements fonctionnels azotés (du type guanidino-êtaamino, alpha-amino, imidazole, etc...) pouvant se trouver sous la forme d'ammoniums quaternaires. Son action sera donc complémentaire dans la mesure où il fait intervenir, après neutralisation des groupements positifs, un processus d'adsorption provoquant par formation de "ponts" des liaisons entre particules contiguës, ce qui se traduit par l'obtention de flocs de grande taille, présentant cependant une cohésion suffisante pour permettre une filtration satisfaisante de la boue floculée.

A titre d'exemple, nous indiquerons que dans le cas de la boue de COLOMBES, un traitement de conditionnement combiné, à raison de 1 % d'additifs polymériques, rapporté au poids sec de la teneur de la boue, permet de multiplier la vitesse de filtration par $Q_F = 20$, d'où l'obtention de performances intéressantes :

- Capacité de filtration = 11 (15) $kg/m^2/h$ pour v = 10 (20) t/h,
- Rendement du filtre $>$ 99 % (filtrat presque limpide, MS = 150 mg/l).

Le cake a cependant une humidité encore importante (82 %), mais il est manutentionnable, et se détache parfaitement du tissu filtrant.

Du point de vue économique, il est évident qu'un conditionnement par les hauts polymères est encore onéreux, mais le conditionnement chimique classique par les sels (même à des doses énormes) s'est avéré non concluant (mauvais rendements du filtre, filtrat à forte teneur en matières en suspension, colmatage des tissus filtrants, etc...) dans ces cas particuliers très délicats.

Seul l'emploi du filtre à précouche pouvait permettre d'éviter l'emploi de ces produits polymériques dans le cas de ces boues complexes, mais les rendements sont trop faibles, et la marche en discontinu de ces filtres fait que cette technique paraît peu séduisante.

Tout porte donc à penser que ces polyélectrolytes de synthèse s'imposeront à brève échéance dans l'amélioration de la plupart des traitements de déshydratation des boues d'égouts.

Seuls jusqu'à présent, les Américains se réfèrent à des expériences satisfaisantes dans l'emploi de ces produits en vue de la déshumidification des boues digérées, fraîches et primaires ; mais les résultats publiés et annoncés semblent cependant, dans beaucoup de cas, nettement meilleurs que ceux obtenus sur les boues de nos régions. Cela tient vraisemblablement à la différence de mode de vie, qui obligatoirement conduit à des boues de structure différente.

Ces différences de structure des boues, suivant leur origine, font qu'il est très difficile de pouvoir déterminer exactement les besoins quantitatifs en réactifs polymériques nécessaires à un traitement de conditionnement.

La composition chimique des boues régit, dans une grande mesure, la quantité de produit macromoléculaire nécessaire au traitement.

GENTER a montré qu'il existait une certaine relation entre la résistance spécifique à la filtration et la perte au feu, c'est-à-dire le pourcentage de matières volatiles. Cependant, il n'est pas possible d'arriver à établir une corrélation valable entre la demande de réactif et le seul paramètre MV/MS ; ce qui indique que les variations de la nature des matières volatiles sont des facteurs importants pour la détermination des besoins en polyélectrolytes.

L'ensemble des résultats de nos essais de filtration, effectués sur des boues conditionnées aux polyélectrolytes, différentes du point de vue structural et par leur composition physico-chimique, tend à prouver que le dosage systématique de l'azote organique est un paramètre de mesure fort important, qu'il faut prendre en considération. Il semble en effet qu'il soit possible d'établir une corrélation entre la demande en réactif macromoléculaire et la teneur en azote organique (en mg) rapportée au gramme de matières organiques, - ce facteur étant caractéristique de la quantité de protéines présente dans la phase volatile, pouvant exercer l'action protectrice (que nous avons déjà mentionnée) responsable de la grande stabilité de ces types de boues.

-:-:-:-

N.B. - TRAITEMENT de CONDITIONNEMENT du CENTRIFUGAT.

Les mesures de filtrabilité que nous avons faites sur le centrifugat de la boue de Colombes préalablement conditionnée aux polyélectrolytes (concentration = 2 % environ) semblent confirmer les hypothèses émises.

L'idée directrice justifiant le traitement du centrifugat s'expliquait exclusivement par le coût élevé des réactifs de conditionnement ; on pensait en effet que l'abaissement de la concentration initiale de la boue pouvait, dans une certaine mesure, diminuer la dose d'additifs nécessaire au traitement.

Or les résultats des essais de filtration ont montré qu'il n'était guère avantageux, économiquement, d'envisager un tel traitement, - la filtration à l'échelle industrielle du centrifugat nécessitant un conditionnement par additif de floculation voisin de 1,5 % rapporté au poids sec de la teneur de la boue.

L'augmentation du besoin en réactif polymérique ne peut s'expliquer que par l'enrichissement du centrifugat en matières organiques, et en particulier en protéines, entraînées préférentiellement, comme le justifie le dosage de l'azote organique. (La teneur en azote organique, en mg par g de matières volatiles, est passée en effet de 42 mg/g pour la boue digérée, à 73,5 mg/g pour le centrifugat).

DESHYDRATATION des BOUES FRAICHES et PRIMAIRES de STATION d'EPURATION conditionnées par les POLYELECTROLYTES

(Technique de déshumidification : Filtration sous vide)

-:-:-:-

A - INTRODUCTION

L'application du procédé de traitement des boues de station d'épuration par "digestion" a représenté un progrès. On sait en effet que les boues "digérées" représentant un volume sensiblement réduit par suite de la destruction d'une grande partie des matières organiques contenues dans les boues fraîches. Cet abaissement de la teneur en matières organiques de caractère hydrophile facilitera le traitement préalable de conditionnement aux polyélectrolytes, qui s'avère nécessaire si l'on envisage une déshydratation artificielle par filtration sous vide - l'apport de réactif polymérique étant fonction du rapport MV/MS, voir à ce sujet la partie théorique page 89)-.

Néanmoins, on tend de plus en plus à s'orienter vers des solutions qui doivent conduire à la réduction maximale de la quantité de boue à évacuer ; c'est pourquoi de nombreuses formules de traitement final des boues ont pour la plupart pour objectif ultime l'incinération.

Or il est plus économique d'incinérer des boues fraîches, puisqu'elles conservent le pouvoir calorifique maximum provenant de la fraction organique, qui serait détruite, ou mieux réduite, par la digestion.

Une formule intermédiaire tend donc à se développer : elle consiste en un séchage artificiel des boues fraîches (donc sans digestion), conditionnées aux polyélectrolytes, - la technique de déshumidification employée pouvant être la filtration sous vide ou la centrifugation -.

Le stade ultime du traitement sera la combustion (par un procédé de fluidisation), qui est le seul moyen efficace connu actuellement qui permette une réduction maximale des solides résiduaires.

Cette évolution nouvelle des procédés de traitement nous a amené à considérer diverses boues fraîches et primaires, que nous avons conditionnées aux polyélectrolytes, en vue d'une déshydratation par le procédé classique de filtration sous vide.

Les boues fraîches et primaires étudiées étaient de composition physico-chimique variable, car issues de stations d'épuration diverses.

Nous avons considéré les boues fraîches de :

BEHREN) Cité des Houillères du Bassin de Lorraine
COCHEREN) (Département de la Moselle)

THIONVILLE (Agglomération urbaine de Moselle d'environ 60.000 habitants) ;

Les boues primaires de :

REUMAUX ... Petite station près de Merlebach (Moselle)

STRASBOURG Grande agglomération de 300.000 habitants.

COEFFICIENTS de FILTRABILITE et CARACTERISTIQUES PHYSICO-CHIMIQUES des BOUES FRAICHES et PRIMAIRES.

Nous avons rassemblé dans le tableau suivant les différentes déterminations effectuées au Laboratoire d'analyse de l'I.R.H.

	Type de boue	Concentration de la boue	pH	MV/MS	D.C.O.	D.B.O.	N_V mg/g M_S	N_V mg/g M_S	Résistivité spécifique en 10^7 s^2/g
COCHEREN Cité H.B.L. dispersée (environ 10.000 habitants)	Boue fraîche	3,2 %	6,8	70 %	29.000	8.000	41	58	environ 2000
BEHREN Cité H.B.L. concentrée (environ 20.000 habitants)	Boue fraîche	3,7 %	5,6	61 %	41.400	17.200	37	62	4.500
THIONVILLE grande agglomération urbaine 50.000 habitants	Boue fraîche	5,4 %	5,85	59 %	-	-	23	40	1.267
REUMAUX cité H.B.L. près de Merlebach.	Boue primaire	3,6 %	6,8	56 %	35.700	4.720	22	40	environ 750
STRASBOURG grande agglomération	Boue primaire	3 %	6	52 %	23.600	8.400	21	38	175

N.B. - Nous pouvons noter que les boues fraîches examinées étaient des suspensions hétérogènes très complexes, à grande proportion de MV et à forte teneur protidique. Les coefficients de filtrabilité sont très élevés (notamment pour la boue de BEHREN à pH acide). Les boues primaires, par contre, sont des suspensions plus minéralisées, MV/MS = environ 50 %, à teneur moyenne en protéines, et présentant des coefficients de filtrabilité beaucoup moins élevés.

B - TRAITEMENT de CONDITIONNEMENT des BOUES FRAICHES et PRIMAIRES par les HAUTS POLYMERES.

ESSAIS STATIQUES et DYNAMIQUES de FILTRATION sous VIDE

-:-:-:-

Nous avons effectué, sur les cinq types de boues préalablement conditionnées par des doses croissantes de polyélectrolytes, des essais statiques de laboratoire nous permettant, par la détermination expérimentale de la résistance spécifique à la filtration (α_F), de calculer les capacités industrielles théoriques d'un filtre sous vide (P_{Th} en $kg/m^2/h$). Ces essais ont été contrôlés par des essais dynamiques en installation pilote ; une bonne concordance a été notée.

Nous rapporterons ici exclusivement les résultats des divers essais effectués sur les boues de BEHREN (boues fraîches) et de STRASBOURG (boues primaires). Nous rassemblerons, dans un tableau de récapitulation, les résultats les plus significatifs obtenus sur les autres types de boues.

a) Conditionnement de la boue fraîche de BEHREN.

- Boue brute :

  Concentration c = 3,7 % ; MV/MS = 61 %. Teneur élevée en protéines.

  Résistivité spécifique à la filtration $\alpha_B = 4500 \cdot 10^7\ s^2/g$.

- Boue conditionnée aux polyélectrolytes :

  Essais statiques de laboratoire (ΔP = environ 0,5 kg/cm^2).

Réactifs de floculation Noms commerciaux et Nature	Dose de produit g/m^3 de boue	Dose de polymère kg/T de MS de boue	α_F en 10^7 s^2/g	$Q_F = \sqrt{\frac{\alpha_B}{\alpha_F}}$	P_{Th} ($kg/m^2/h$) Observations complémentaires
Sédipur KA (B.A.S.F.) Polymère cationique	300 400 500	8 11 13	78 35 24	7,6 11,4 13,7	Boues non filtrables
Primafloc C_7 (ROHM & HAAS) Polymère cationique	300 400 500	8 11 13	156 78 10	5,4 7,6 21	Boues non filtrables
Traitement combiné Sédipur KA (polymère cationique) + Séparan AP_{30} (polymère anionique).	300 + 100 400 + 50	11 12	15 6	17 27,5	P_{Th} = 9 (12) $kg/m^2/h$ pour v = 10 (20) t/h.

Essai de vérification en installation pilote (filtre PHILIPPE).

Traitement mixte (polymères cationique et anionique introduits successivement) à raison de 12 kg de produit par tonne de matière sèche, c'est-à-dire 0,4 kg de Sédipur KA + 0,05 kg de Séparan AP_{30} par mètre cube de boue.

Conditions expérimentales : Vide = $40 < \Delta P < 60$ cm Hg.
Tissu filtrant en crin nylon d'ouverture 104 microns.

Vitesse de rotation du tambour	Débit du filtre $l/m^2/h$.	Capacité industr., $kg/m^2/h$	Matières en suspension du filtrat, g/l	Rendement de filtration R %	Humidité du cake H %
v = 10 t/h	230	9,5	0,58	98,5	85

b) Conditionnement de la boue primaire de STRASBOURG

- Boue brute :

Concentration c = 3 % ; MV/MS = 52 %. Teneur protidique moyenne.

Résistivité spécifique à la filtration $\alpha_B = 175 \cdot 10^7$ s^2/g.

- Boue conditionnée aux polyélectrolytes :

Essais statiques de laboratoire (ΔP = environ 0,5 kg/cm^2).

Réactifs macromoléculaires. Noms commerciaux et Nature	Dose de produit g/m^3 de boue	Dose de polymère kg/T de MS de boue	α_F en 10^7 s^2/g	$Q_F = \sqrt{\frac{\alpha_B}{\alpha_F}}$	P_{Th} ($kg/m^2/h$) pour v = 10 (20) t/h.
Sédipur KA (B.A.S.F.)	50	1,5 - 1,75	3	8	11 (14,5)
Polyélectrolyte cationique	80	2,5	1,7	10	14 (19,5)
	100	3 - 3,5	1,2	12	16 (22,5)
Primafloc C_7 (ROHM & HAAS)	60	2	12		
Polyélectrolyte cationique	80	2,5	2	9	13 (18)
	100	3 - 3,5	0,8	14,5	20 (28)

Le traitement combiné (utilisation de polymères cationique et anionique introduits successivement) n'a pas permis d'améliorer les performances obtenues.

Essai dynamique en installation pilote :

Floculation au Primafloc C_7 à raison de 100 g par m^3 de boue, c'est-à-dire 3 à 3,5 kg de polymère par tonne de matière sèche de la boue.

Conditions expérimentales : Vide = 40 < ΔP < 60 cm Hg.
Tissu nylon d'ouverture 104 microns.

Vitesse de rotation du tambour	Débit du filtre $l/m^2/h$.	Capacité industrielle $kg/m^2/h$.	Matières en suspension du filtrat, g/l	Rendement de filtration R %	Humidité du cake H %
v = 10 t/h	600	19,5	0,3	99	70 à 72

c) Traitement de conditionnement des autres types de boues urbaines (fraîches et primaires).

Tableau récapitulatif.

Type de boues et Caractéristiques	Traitement de floculation préconisé	Dose de réactif kg/T de MS des boues	α_F en 10^7 s^2/g	P_{Th} en $kg/m^2/h$ pour v = 10(20) t/h	Capacité industrielle du filtre, v = 10t/h	Rendement du filtre R %	Humidité du cake H %
Boue fraîche de COCHEREN c = 3,2 % MV/MS = 70 % Teneur élevée en protéines. $\alpha_B \simeq 1000 \cdot 10^7$ s^2/g.	Traitement combiné (polyélectrolytes cationique et anionique) Sédipur KA (BASF) et Séparan AP_{30} (DOW)	12 (9 (BASF) + 3 (DOW))	5	9(12,5)	9,4	99,5	82
Boue fraîche de THIONVILLE c = 5,4 % MV/MS = 59 % Teneur moyenne en protéines $\alpha_B = 1300 \cdot 10^7$ s^2/g	Polyélectrolyte cationique : Primafloc C_7 (ROHM & HAAS)	10	5	12,5 (15,5)	12,3	99	80
Boue primaire de REUMAUX c = 3,6 % MV/MS = 56 % Teneur moyenne en protéines $\alpha_B = 750 \cdot 10^7$ s^2/g	Polymère cationique Primafloc C_7 (ROHM & HAAS)	5 à 6	4	11 (14,5)	11,3	99,5	82 à 85

C - INTERPRETATION des RESULTATS des ESSAIS STATIQUES et DYNAMIQUES de FILTRATION

- Dans le cas des boues fraîches (mélange de boues primaires et de boues biologiques en retour), les résultats confirment en quelque sorte ceux obtenus en floculant les boues digérées (notamment celles de FAREBERSVILLER et COLOMBES).

Il s'avère en effet qu'une boue urbaine hétérogène est d'autant plus difficile à conditionner, et par suite à déshydrater, que le rapport matière volatile/matière sèche est plus grand, et que la teneur en constituants du type protidique est plus élevée.

Deux traitements de conditionnement ont permis d'obtenir des performances intéressantes en filtration :

a) Le traitement combiné (emploi de polymères cationique et anionique ajoutés successivement), avantageux surtout dans le cas de fortes teneurs en matières organiques et protidiques,

b) Le conditionnement au polyélectrolyte cationique "Primafloc C_7" (ROHM & HAAS), - chlorhydrate et polyvinylammonium.

Il faut tabler sur un besoin en réactif polymérique variant entre 1 et 1,20 % rapporté à la teneur de la boue (en poids sec), pour obtenir des capacités industrielles de filtration comprises entre 10 et 15 kg/m^2/h. Les rendements de filtration sont supérieurs à 99 %, et les humidités des cakes varient entre 80 et 85 % suivant la nature des boues ; aucun colmatage des tissus filtrants n'a été noté.

- Dans le cas de boues primaires, caractérisées par des teneurs moyennes en constituants organiques (MV/MS = inférieur ou égal à 50 %), et plus spécialement en matières protidiques, - c'est le traitement de conditionnement aux polyélectrolytes cationiques qui a permis d'obtenir les meilleures performances de filtration.

Les floculants commerciaux qui se sont révélés les plus actifs ont été le Sédipur KA (B.A.S.F.) (polyéthylèneimine de forte ionicité positive), et surtout le Primafloc C_7 (ROHM & HAAS) (chlorhydrate de polyvinylammonium à 30 % d'ionicité, de masse moléculaire de près de 1 million, ce qui lui permet de faire intervenir lors de la floculation deux mécanismes d'action qui sont complémentaires. Le premier, purement électrostatique, s'effectue par l'intermédiaire de groupements ammoniums quaternaires distribués le long de la chaîne macromoléculaire ; il est complété ensuite par un processus d'adsorption, permettant, par suite de la longueur de la chaîne du polymère, la formation de ponts matériels entre les colloïdes contigus avec création d'un réseau tridimensionnel ou "floc".

Dans le cas le plus favorable (boue primaire de STRASBOURG), l'utilisation d'un apport de l'ordre de 3 kg de réactif type Primafloc C_7 par tonne de solides secs de la boue permet d'obtenir des capacités industrielles de filtration de 20 à 28 kg/m^2/h, suivant la vitesse de rotation du tambour du filtre sous vide (v = 10 et 20 t/h).

Les rendements de filtration sont égaux ou supérieurs à 99 %, et la siccité des gâteaux filtrants est voisine de 30 %, ce qui est remarquable.

CONCLUSION GENERALE

sur la déshydratation, par filtration sous vide, des boues urbaines de stations d'épuration.

-:-:-:-

Le principe de la séparation des phases solides-liquide par la technique de filtration sous vide, et son utilisation dans le domaine du séchage mécanique des boues urbaines de stations d'épuration, préalablement conditionnées par les polyélectrolytes de synthèse, a permis d'obtenir dans l'ensemble des résultats extrêmement satisfaisants.

Les rendements de séparation du filtre sous vide sont en général égaux ou supérieurs à 99 % ; les taux d'humidité varient entre 70 et 85 %, suivant la texture et la composition physico-chimique des suspensions concentrées. Le grand reproche formulé cependant à l'encontre de la filtration sous vide a trait uniquement au coût souvent peu économique des réactifs floculants nécessaires au conditionnement de la boue.

On peut dire que les trois types de boues urbaines, à savoir les boues primaires, fraîches, et digérées, réagissent différemment à la floculation par les hauts polymères de synthèse.

Notre expérience nous indique que ce sont les boues primaires qui réagissent le mieux. Pour ces boues, le bilan économique, - si nous comparons le prix de revient des traitements de conditionnement par les coagulants traditionnels tels que les sels, et par les floculants polymériques, - est en faveur de ces derniers. (On peut tabler sur une dose de produit macromoléculaire comprise entre 0,3 et 0,6 %, rapportée à la teneur de la boue (poids sec)).

Les boues digérées nécessitent, pour floculer, un apport en additif généralement plus élevé, qui sera fonction de plusieurs facteurs, tels que la nature, la texture, l'état de digestion, et surtout, la composition physico-chimique des suspensions (voir page 116). (Les besoins en réactifs varient suivant les cas entre 3 et 12 kg de polymère par tonne de matières sèches de la boue).

Le conditionnement des boues fraîches (suspensions hétérogènes organiques de nature biologique) s'avère le plus difficile : le besoin en additif polymérique est alors voisin de 1,2 % rapporté à la teneur en poids sec de la boue, ce qui est peu économique.

Il faut cependant remarquer que cette formule de traitement des boues fraîches, préalablement floculées et déshydratées, ayant pour ultime objectif l'incinération, présentera l'énorme avantage de résoudre entièrement le problème de l'élimination complète des boues organiques, ce qui permettrait de supprimer purement et simplement les installations de digestion et leurs annexes (chaufferies, gazomètres, etc...).

-:-:-:-

APPLICATION des TRAITEMENTS de FLOCULATION à la déshydratation par centrifugation des BOUES URBAINES de STATIONS d'EPURATION

HISTORIQUE de la TECHNIQUE de CENTRIFUGATION

Le principe de la séparation des phases solide-liquide sous l'effet de la force centrifuge n'est pas nouveau, mais par contre, son utilisation dans le domaine du traitement des boues résiduaires urbaines est relativement récente.

La centrifugation avait dès 1902 été reconnue comme une méthode possible de déshydratation des boues ; à l'époque, d'importants travaux avaient été faits en Allemagne, mais les résultats obtenus étaient fort médiocres (mauvais rendement d'extraction en particulier).

Jusqu'il y a dix ans, le séchage mécanique des boues résiduaires n'était donc censé se faire que par filtration. Par contre, au cours de la dernière décennie, on a assisté à une recrudescence d'études fort intéressantes, qui ont amené des améliorations sensibles du matériel et, par suite, des performances des centrifugeuses.

Les constructeurs ont réalisé des machines de conceptions diverses, passant successivement des centrifugeuses à panier perforé aux centrifugeuses à disques, puis enfin aux décanteuses-centrifugeuses continues à bol plein. Il semble, d'après les enquêtes menées auprès de constructeurs tele que STARCOSA, DORR-OLIVER, FLOTTWEG, GUINARD, que l'on s'oriente vers des centrifugeuses continues à bol plein à axe horizontal, du type cylindro-cônique.

A l'heure actuelle, on a surtout effectué des essais de centrifugation sur des boues brutes, sans l'emploi de réactifs macromoléculaires de conditionnement, cela pour des raisons purement économiques.

Dans ces conditions, le sédiment extrait contient d'après la littérature, pour les meilleures centrifugeuses, en général 55 à 60 % des matières sèches présentes dans les boues initiales, avec une teneur en eau qui est généralement variable entre 70 et 80 %.

Cependant, la centrifugation de la boue brute pose le problème essentiel de la destination du centrifugat, qui constitue encore la pierre d'achoppement du système, car ce dernier accuse une charge trop importante pour que l'on puisse envisager son retour en tête de station (le centrifugat pouvant contenir en moyenne jusqu'à 2 à 3 % de matières solides).

Deux solutions pouvaient être envisagées :

- la première, basée sur des considérations purement économiques, consistait à faire suivre la centrifugation de la boue initiale, par un traitement de conditionnement du centrifugat aux polyélectrolytes, en vue d'une déshydratation ultérieure de ce dernier, par filtration sous vide par exemple,

On pensait que la floculation de ce centrifugat, de faible concentration en matière solide, nécessiterait des doses minimes, c'est-à-dire économique, de polymères.

Cette hypothèse s'est avérée sans fondement, car lors de la centrifugation, il s'est produit un entraînement préférentiel des colloïdes de moindre densité dans la phase liquide, et par conséquent, un enrichissement du centrifugat en matières organiques, - et en particulier en protéines, - constituants très difficiles à conditionner (voir à ce sujet le traitement du centrifugat, page 117).

- La seconde solution consistait à augmenter la capacité de clarification, c'est-à-dire le rendement d'extraction de la décanteuse continue, en effectuant des essais de centrifugation sur des boues préalablement conditionnées aux polyélectrolytes.

Des essais de ce type avaient déjà été effectués en 1966, à l'Institut de Recherches Hydrologiques, par F. COLIN, mais la centrifugeuse semi-industrielle GUINARD type D 16, utilisée à l'époque, n'avait pas permis d'obtenir les performances escomptées.

Nous lui avons fait subir un certain nombre de modifications, en munissant notamment la machine d'un bol cylindro-cônique long, à angle de cônicité faible.

DESCRIPTION de la CENTRIFUGEUSE - Matériel annexe.

Notre centrifugeuse à bol plein est une décanteuse,continue équicourant à alimentation tangentielle. Elle est essentiellement composée de deux parties distinctes :

- un bol cylindrique de 16 cm de diamètre, adapté pour réaliser un travail de sédimentation. On aurait intérêt à augmenter le plus possible le diamètre du bol, car pour une vitesse de rotation donnée, la force tendant à faire sédimenter une particule varie avec la distance de celle-ci à l'axe de rotation. Les problèmes de résistance des matériaux limitent malheureusement cet accroissement.

De même, une augmentation de la longueur de la centrifugeuse permettrait un temps de séjour plus long des particules, c'est-à-dire une meilleure sédimentation, mais dans ce cas, on est limité par des considérations plutôt économiques que techniques.

- une partie cônique prolongeant le bol, destiné à l'essorage du sédiment. L'angle de la partie cônique, qui était relativement élevé (demi-angle au sommet du cône de l'ordre de 15°), a été ramené à une valeur beaucoup plus faible (6°15), par une augmentation du rapport longueur/diamètre supérieure ou égale à 2,5.

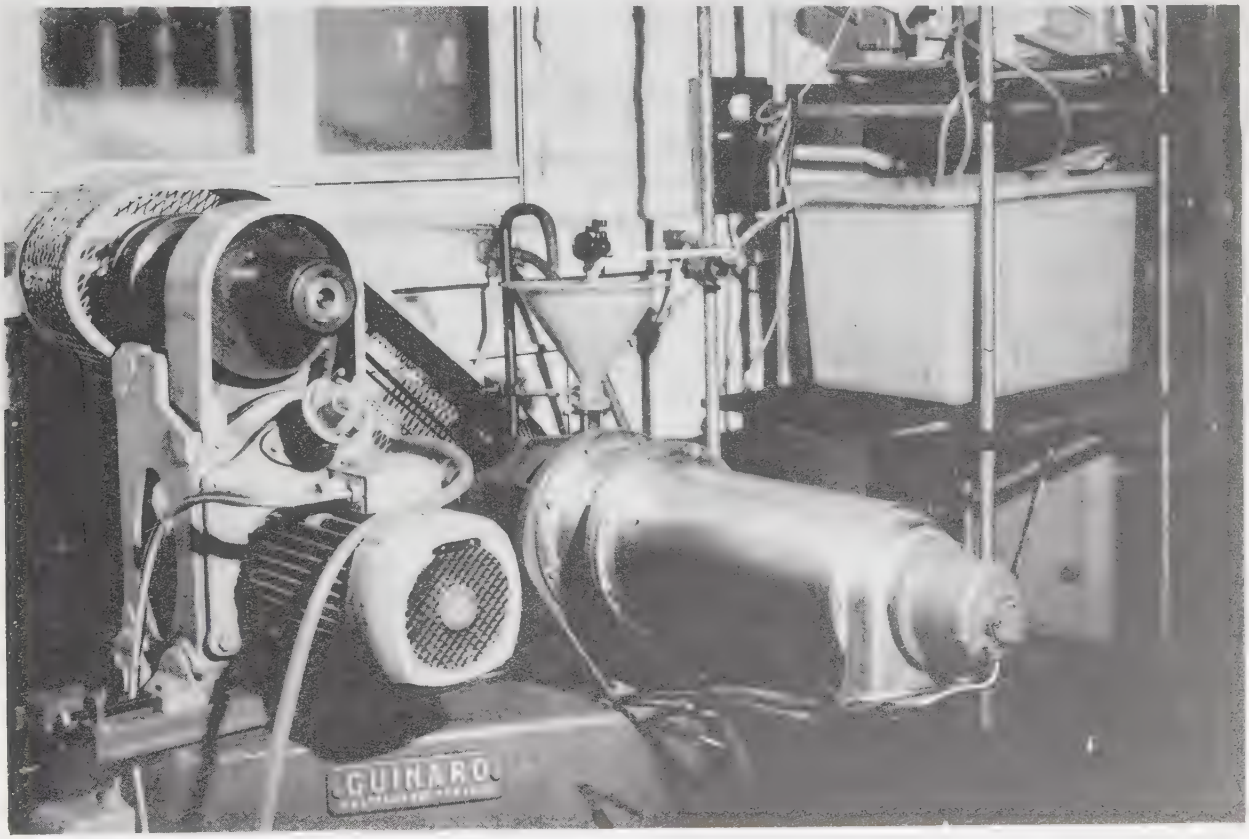
L'ensemble cylindro-cônique peut tourner à des vitesses absolues variables, comprises entre 1325 et 9200 t/min, réglables par un variateur de vitesse spécialement adapté.

A l'intérieur du bol, où s'effectue la décantation des solides par la force centrifuge, tourillonne, autour d'un arbre creux, un élément muni d'un aubage en forme d'hélice, constituant en quelque sorte une vis d'attraction.

Cette vis râcleuse hélicoïdale tourne à une vitesse réglable, légèrement supérieure à celle du bol, afin de faire avancer le sédiment et de permettre une extraction continue, en contre-courant, des boues déshydratées d'une part, et du liquide clarifié de l'autre ; ce dernier est évacué par débordement.

La différence de vitesse entre la vis râcleuse et le bol est contrôlée par diverses combinaisons de poulies.

Le débit maximum admissible est fonction de la nature et de la composition des boues que l'on traite ; il peut varier entre 0,25 et 0,75 m^3/h suivant la concentration en matières solides des suspensions.

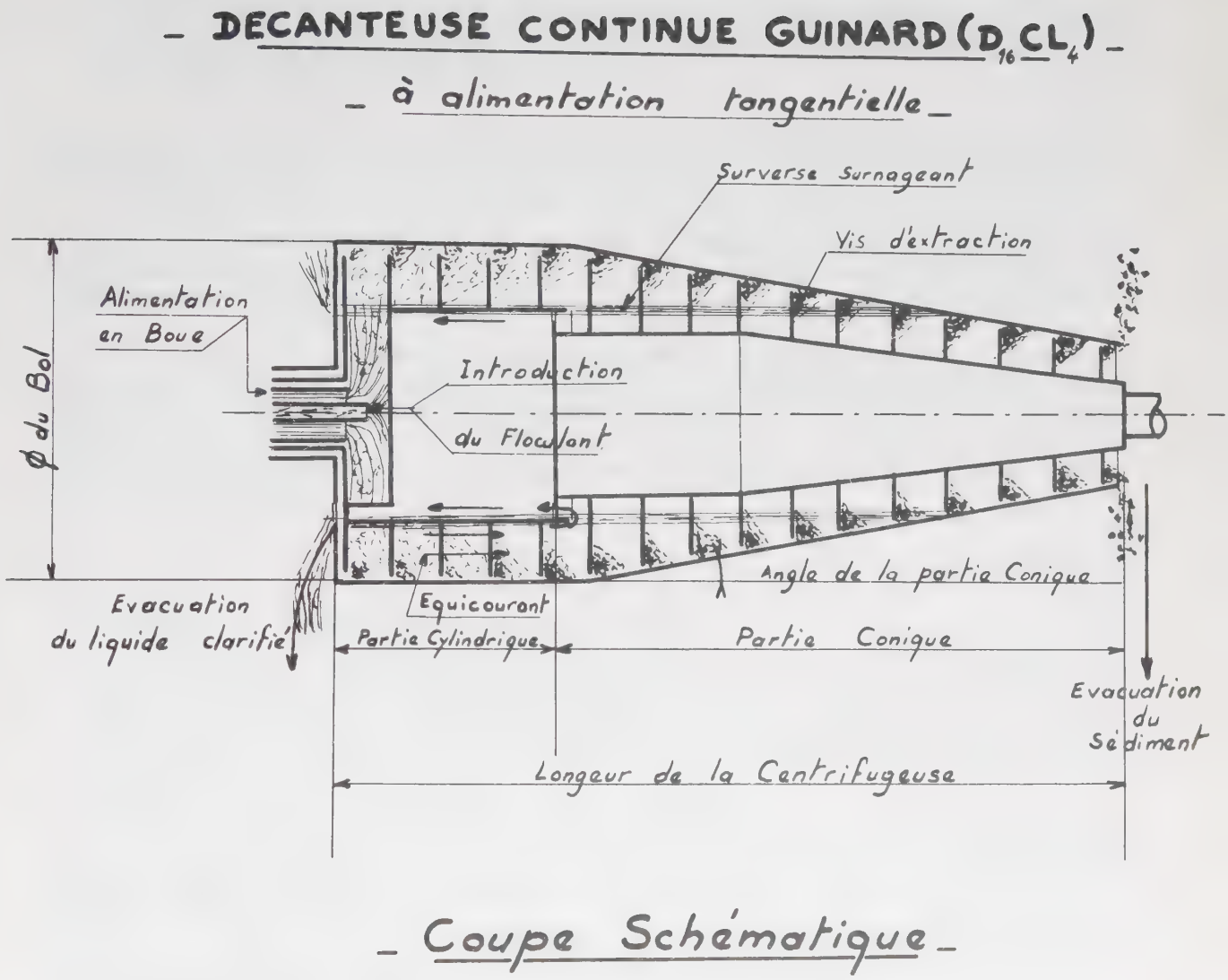


Photographie de l'installation pilote (GUINARD D-16 CL_4).

La centrifugeuse est alimentée en boue par une pompe comportant un rotor en néoprène, dont le débit est réglable.

Dans le cas d'une centrifugation de boues conditionnées, on réalisera la floculation des boues, afin de ne pas briser les flocs, directement à l'entrée de la centrifugeuse.

Le débit de la ou des solutions floculantes introduites doit être rigoureusement réglé par une pompe doseuse. La suspension à traiter est maintenue homogène dans un bac, à l'aide d'un agitateur entraîné par un moteur électrique.



Coupe schématique de la Centrifugeuse GUINARD

OBJECTIF des TRAVAUX

CRITERES d'EVALUATION de la CENTRIFUGEUSE

L'objectif des travaux entrepris était :

- d'établir les performances de la décanteuse continue Guinard dans le cas du traitement mécanique de diverses boues d'égout de stations d'épuration,
- d'étudier l'influence du conditionnement par les hauts polymères dans l'amélioration de la séparation des phases solide-liquide, et les progrès réalisés dans le séchage de ces boues par centrifugation.

Un bilan technique et économique comparatif des deux procédés de déshydratation (à savoir, la filtration sous vide et la centrifugation) a pu ainsi être effectué.

Il faut cependant noter que dans la déshydratation des boues par centrifugation, - contraitement à la filtration, - il n'est pas facile de prévoir les performances d'une machine industrielle à partir de techniques de laboratoire.

En effet, il n'existe pas actuellement, dans le domaine de la centrifugation, de théorie mathématique permettant de déterminer des paramètres fondamentaux susceptibles d'être utilisés pour évaluer les performances et les conditions d'exploitation d'une centrifugeuse industrielle, ce qui nous a obligés à effectuer des séries d'essais pratiques en utilisant un appareil pilote (GUINARD D-16 CL_4).

Nous avons porté notre attention sur les variations de deux paramètres importants :

- l'humidité du sédiment après centrifugation,
- la quantité de matières solides en suspension dans le liquide clarifié, ce qui permettra le calcul du rendement de l'opération, que nous définirons comme le pourcentage en poids de solide ayant été éliminé au cours de la centrifugation, c'est-à-dire le rapport de la matière sèche dans le sédiment d'extraction, par rapport à la matière sèche de la boue introduite.

Il nous a paru intéressant également de déterminer la charge du centrifugat en matières volatiles, sa DBO (mg O_2/l), et éventuellement le rendement de séparation des matières organiques.

Nous avons étudié les variations de ces deux paramètres en fonction des conditions d'exploitation de notre centrifugeuse, à savoir :

- les vitesses de rotation du bol de la machine et de sa vis d'extraction,
- le débit de la boue à traiter à travers la décanteuse continue,
- la quantité et la nature des réactifs polymériques utilisés.

Ces différents facteurs doivent être rigoureusement réglés, de façon à se placer dans les conditions optimales de fonctionnement de notre appareil.

Nos travaux porteront sur la déshydratation par centrifugation de trois types de boues urbaines, de composition chimique variable, car issues de stations d'épuration différentes :

Nous avons considéré :

- les boues digérées de

  Ste-FONTAINE (cité H.B.L., habitat dispersé, en Moselle) et
  COCHEREN (idem),

- et la boue fraîche de

  BEHREN (cité H.B.L., habitat concentré, en Moselle).

Les caractéristiques physico-chimiques de ces boues sont rassemblées dans un tableau de récapitulation.

N.B.- Les modifications techniques que nous avons eu à apporter à notre centrifugeuse GUINARD nous ont empêché d'effectuer simultanément (c'est-à-dire à la même époque), sur les mêmes types de boues, un traitement de déshydratation par filtration sous vide et par centrifugation.

Une comparaison rigoureuse des performances obtenues par les deux techniques de déshumidification est donc impossible (étant donné le changement sensible de la composition des suspensions, comme en témoigne le tableau rassemblant les caractéristiques physico-chimiques) ; cependant, il nous semble possible d'établir une corrélation satisfaisante des résultats obtenus.

CARACTERISTIQUES PHYSICO-CHIMIQUES des BOUES d'EGOUTS EMPLOYEES.

Station d'épuration (importance)	Type de boues	Concentration de la boue g/l	pH	MV/MS proportion de mat.	D.C.O. mg O_2/l	D.B.O. mg O_2/l	Azote organique, mg/g M.S.	Azote organique mg/g M.V.
Ste-FONTAINE Cité HBL (Moselle) habitat dispersé	Boue digérée	109,9	6,9	44,5 %	92.000	1440	9,8	20
COCHEREN, Cité HBL (Moselle) habitat dispersé	Boue digérée	78,8	6,6	55,2	80.000	9200	21	38,5
BEHREN (Cité HBL Moselle) habitat concentré).	Boue fraîche (mélange de boues primaires et biologique activée)	27,6	5,8	80	60.000	14.700	25	34

Choix des Boues

Les essais de centrifugation ont été effectués sur trois types de boues urbaines de stations d'épuration, aussi différentes que possible quant à leur composition physico-chimique (voir tableau page 143).

Ces suspensions concentrées ont des teneurs en matières organiques, et notamment en matières protidiques, - croissantes ; elles sont par conséquent (voir à ce sujet la partie théorique) de plus en plus difficiles à conditionner, et par suite à déshydrater.

PROGRAMME des ESSAIS de CENTRIFUGATION

Lorsqu'on examine les variables pouvant avoir une influence notable sur les performances de centrifugation, il est bien entendu qu'un bon nombre ont entre elles des interactions, et que l'effet véritable de ces variables, dans la détermination des conditions optimales d'exploitation de la machine, ne peut être obtenu que par l'expérience, à la suite d'essais réels de déshydratation par centrifugation.

Dans ce but, nous avons effectué sur la boue digérée de Ste-FONTAINE, brute et conditionnée par les polyélectrolytes (utilisation d'un apport polymérique produisant une bonne floculation), une étude complète des différents facteurs susceptibles d'avoir une influence sur les performances de notre machine industrielle.

Ces paramètres sont :

- le débit admis (Q en l/h),
- la vitesse absolue de rotation du bol (V_A en t/min.),
- la concentration en matières solides de la boue à traiter (c, en g/l),
- l'utilisation de floculants commerciaux différents par leur nature chimique.

Dans le cas des boues de COCHEREN (boue digérée) et de BEHREN (boue fraîche), nous nous préoccuperons essentiellement, - ceci en nous plaçant dans les conditions optimales de fonctionnement de la centrifugeuse, - de déterminer le traitement de conditionnement qui est techniquement et économiquement le plus intéressant.

A - DESHYDRATATION par CENTRIFUGATION de la BOUE DIGERE de Ste-FONTAINE

Nous avons procédé sur la boue digérée de Ste-FONTAINE de concentration constante (environ 11 %), conditionnée préalablement par 2 kg de Sédipur KA (BASF) par tonne de matières sèches, à trois séries d'essais différents [illegible] par le débit d'alimentation (Q = 200, 400 ou 600 l/h), avec successivement des vitesses absolues de rotation du bol V_A = 2875, 3500, 4225, 5100 et 6200 t/min.

La vitesse relative entre la vis d'extraction et le bol a été maintenue à une valeur 30 t/min $< V_R <$ 50 t/min.

Les résultats expérimentaux sont rassemblés dans les trois tableaux de récapitulation ci-contre, et ont été transcrits sous forme de courbes donnant le rendement de centrifugation et l'humidité du sédiment pour les trois débits utilisés, en fonction de la vitesse de rotation du bol (voir fig. 1 page 149).

Tableau de récapitulation 1.

Q = 200 l/h. Conditionnement par une dose de floculant de 2 kg Sédipur KA par tonne de M.S.

Vitesse absolue de rotation du bol, V_A t/min.	Vitesse relative vis-bol V_R, t/min	Matières en suspension du centrifugat T, g/l	Rendement de centrifugation, R %	Matières volatiles en suspension dans centrifugat T', g/l	Rendement de séparation des matières volatiles %	D.B.O. du centrifugat, mg O_2/l	Humidité du sédiment H %
2875	40	1,56	98,5	0,88	98,1		78,5
3500	50	1,16	98,9	0,78	98,3		77,2
4225	32	1,5	98,7	0,8	98	280	73
5100	38	1,13	99,2	0,96	98	170	71,5
6200	45	1,53	98,4	1,1	97,5	300	70,6
Sans adjonction de floculant 5100 t/min.	38	26,6	75	18,7	70,3		70

Tableau de récapitulation 2.

Q = 400 l/h. Conditionnement par une dose de 2 kg de Sédipur KA par tonne de M.S.

Vitesse absolue de rotation du bol, V_A t/min.	Vitesse relative vis-bol V_R t/min.	Matières en suspension du centrifugat T, g/l	Rendement de centrifugation, R %	Matières volatiles en suspension dans centrifugat, T' g/l	Rendement de séparation des matières volatiles %	D.B.O. du centrifugat, mg O_2/l	Humidité du sédiment H %
2875	40	2,27	97,8	1,08	97,6		76,5
3500	50	1,43	98,6	0,73	98,4		75,9
4225	32	0,52	99,5	0,37	99,2	225	73,6
5100	38	0,19	99,9	0,165	99,6	220	69,5
6200	45	0,23	99,8	0,2	99,5	225	69
Sans adjonction de floculant 5100 t/min.	38	34,7	68,2	16,82	64,2		65,2

Tableau de récapitulation 3.

Q = 600 l/h. Conditionnement par une dose de 2 kg de Sédipur KA par tonne de M.S.

Vitesse absolue de rotation du bol, V_A t/min.	Vitesse relative vis-bol V_R t/min.	Matières en suspension du centrifugat T, g/l	Rendement de centrifugation, R %	Matières volatiles en suspension dans centrifugat, T' g/l	Rendement de séparation des matières volatiles %	D.B.O. du centrifugat, mg O_2/l	Humidité du sédiment H %
2875	40	21,18	80,3	12,2	78		75,2
3500	50	20,1	81,3	9,4	80,3		74,2
4225	32	3,35	96,8	1,9	96		70,2
5100	38	0,29	99,8	0,2	99,5	230	69,3
6200	45	0,31	99,7	0,25	99,4	250	68,4
Sans adjonction de floculant 5100 t/min.	38	34,5	67,3	17,3	63,8		63,6

1°- Influence du débit admis Q (l/h).

Il apparaît que le rendement de centrifugation (pourcentage pondéral de matières solides retenues) est excellent pour le débit Q = 200 et 400 l/h, pour toute la gamme de vitesses de rotation du bol utilisée (voir fig. 1). Il décroît notablement pour des débits élevés, Q = 600 l/h, surtout pour des vitesses absolues de rotation V_A = 4225 t/min.

Cette diminution d'efficacité est due à un temps de rétention beaucoup plus court dans le bol, pour une valeur donnée de la masse fluide.

Il est en effet certain qu'à un débit faible, il y a davantage de particules qui ont le temps de se déposer, et par suite, de sédimenter sur la paroi du bol.

Il faut noter, en outre, que pour le plus fort débit admis (Q = 600 l/h), l'efficacité de la centrifugeuse, pour de faibles rotations du bol, semble perturbée, car le débit maximum admissible semble atteint.

L'humidité du sédiment évacué obtenu est d'autant plus faible que le débit est élevé. Cela peut s'expliquer par le fait qu'à un débit plus faible, pour des boues présentant une large distribution granulométrique, la machine retient un plus grand nombre de particules essentiellement organiques, ayant un caractère hydrophile beaucoup plus prononcé que les particules d'origine minérale.

Cela est surtout très visible lors de la centrifugation de la boue brute, mais moins évident dans le cas d'une boue ayant subi un traitement de floculation préalable (voir fig. 2 page 149).

2°- Influence de la vitesse de rotation du bol V_A (t/min.).

L'influence de ce paramètre "machine" sur les deux grandeurs (le rendement de centrifugation, et l'humidité du sédiment), est très importante.

Pour un débit donné, donc pour une même durée de rétention, la quantité de particules retenues sera d'autant plus grande que les particules se sédimenteront plus rapidement, parce que soumises à une force centrifuge plus élevée. Les courbes établies (fig. 1 page 149) montrent que l'efficacité de la clarification de la centrifugeuse est maximum pour V_A = 5100 t/min., c'est-à-dire 2300 g.

En ce qui concerne l'humidité de la masse solide récupérée, on note l'obtention d'un sédiment d'autant plus sec que la vitesse absolue du bol est élevée. La variation de siccité de l'extrait solide est due à l'action purement mécanique des forces centrifuges, qui tendent à tasser le sédiment, et par suite à le déshydrater.

L'efficacité maximum de notre centrifugeuse en fonction des deux variables (V_A en tours/min., et Q en l/h), dont nous venons de faire l'étude, est obtenue pour un taux d'alimentation Q_{max} = 400 l/h,
et une vitesse absolue de rotation du bol $V_{A\ max}$ = 5100 t/min.,
qui permettent d'avoir (dans le cas de la boue floculée par 2 kg de Sédipur KA par tonne de matière sèche), un rendement d'extraction R = 99,8 % et une humidité du sédiment H = 69 à 70 %.

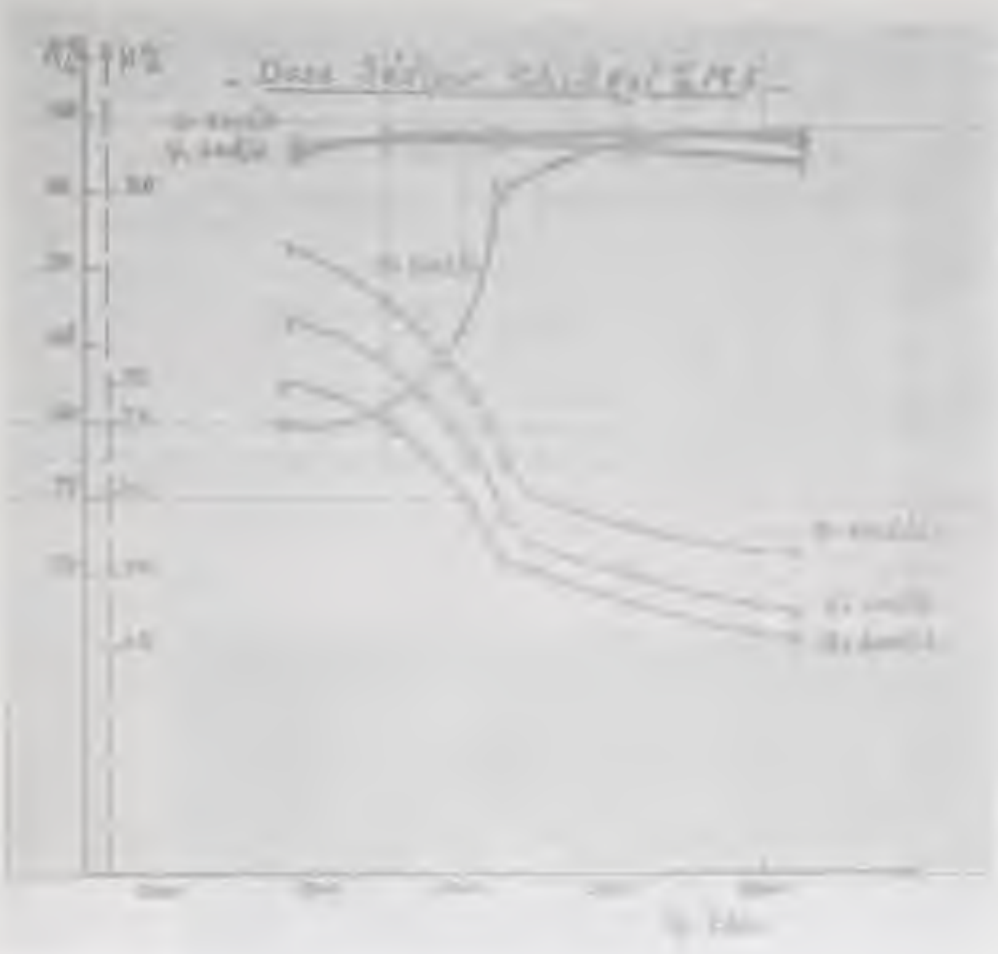
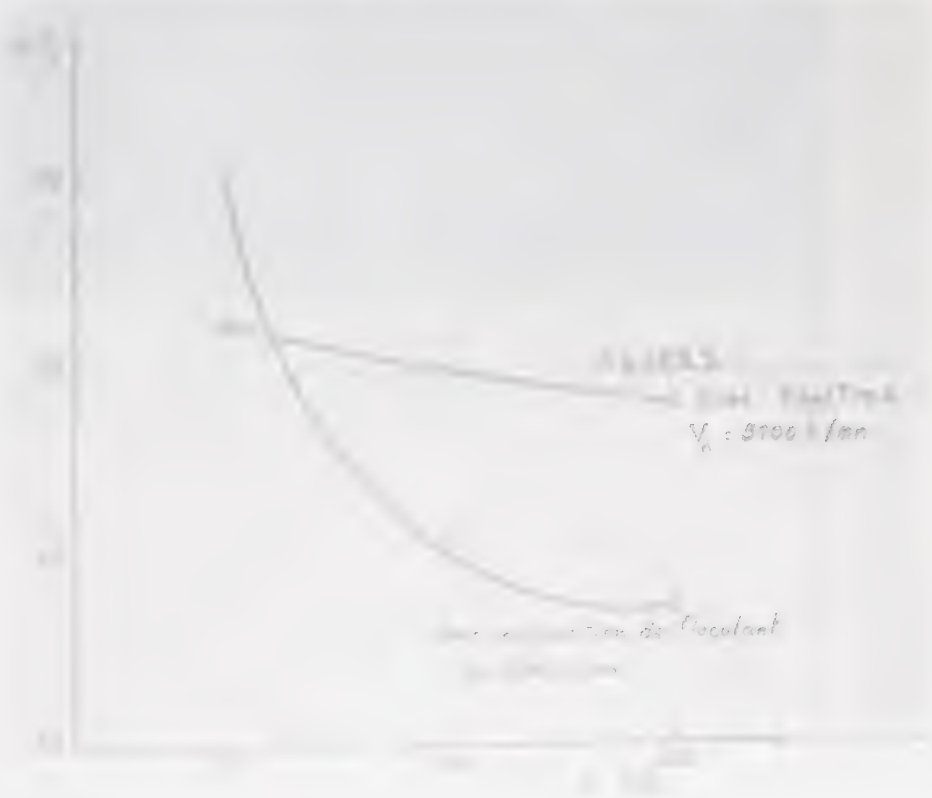


Figure 1.

Variation du rendement de centrifugation, [illegible] %, en fonction de la vitesse [illegible] de [illegible] de [illegible], V_A (t/minute).

Figure 2.

Variation de l'humidité du sédiment d'extraction H [illegible], en fonction du débit de [illegible] a mis, [illegible] ([illegible])



N.B. - En opérant dans les mêmes conditions, mais sans un traitement préalable de la boue, le centrifugat renferme 3,5 % de matières en suspension, ce qui ramène le rendement de l'opération à 68 % environ.

L'humidité du sédiment est par contre de 64,5 % seulement; il semble donc que l'adjonction d'un floculant diminue légèrement la siccité de la masse solide évacuée.

3°- Influence de la concentration en sclides.

Nous avons effectué, sur des boues préalablement floculées, mais de concentrations différentes, des essais de centrifugation, cela à un débit Q = 400 l/h et à une vitesse de rotation V_A = 5100 t/min.

Les résultats de ces essais sont rapportés dans le tableau suivant.

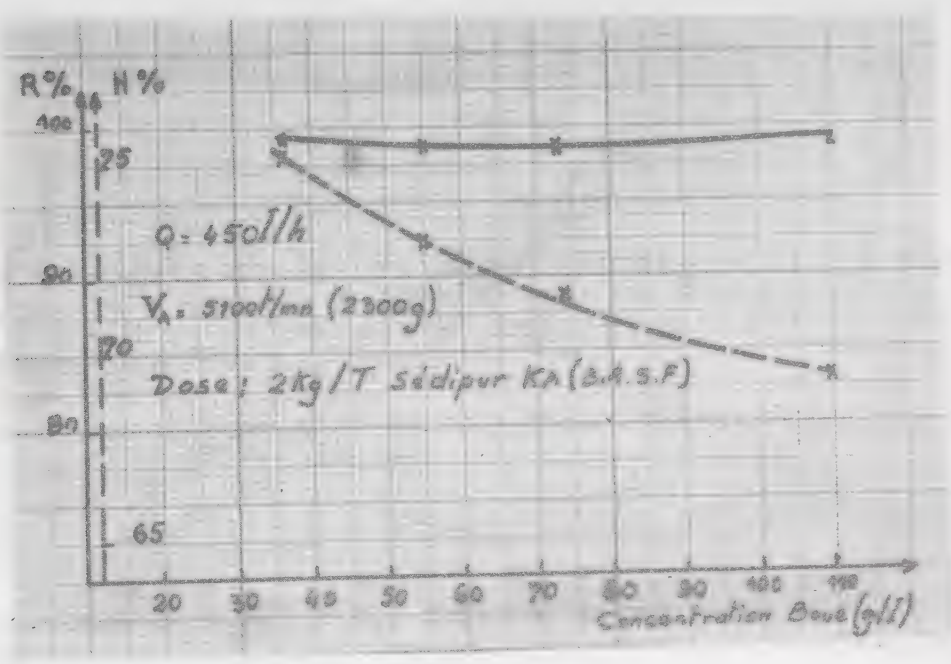


Figure 3.

Variation de l'humidité du sédiment H % en fonction de la concentration de la boue (g/l) et du rendement d'extraction R %.

Nature du floculant (Nom commercial)	Concentration de la suspension g/l	Matières en suspension dans le centrifugat g/l	Rendement de centrifugation R %	Matières volatiles dans le centrifugat T', g/l	R' % des matières volatiles	Humidité du sédiment H %
Polyélectrolyte cationique (Sédipur KA, B.A.S.F.) Dose : 2 kg/T de MS.	36	0,32	99,1	0,12	99,1	75,3
	55	0,62	98,8	0,398	98,3	73,2
	73	0,875	98,8	0,57	98,2	71,6
	110	0,625	99,6	0,54	98,8	69,3

Les courbes établies (fig. 3) montrent que l'humidité du sédiment décroît quand la concentration en solides de la boue traitée augmente. Par contre, les rendements de centrifugation semblent pratiquement indépendants de la concentration.

Il semble donc qu'il soit intéressant de traiter une boue épaissie au maximum.

4°- Influence de l'utilisation de floculants polymériques.

En nous plaçant dans les conditions d'efficacité optimale de notre centrifugeuse, nous avons procédé à une série d'essais sur la boue digérée de concentration c = 11 % environ, en faisant varier uniquement la concentration des additifs polymériques introduits dans la machine.

Les floculants commerciaux utilisés étaient des polymères cationiques différents de par leur nature chimique :

a) le Sédipur KA (B.A.S.F.), polyéthylèneimine de haute ionicité positive (masse molaire = environ 300.000),

b) le Primafloc C_7 (ROHM & HAAS), chlorhydrate de polyvinylammonium, d'ionicité positive 30 %, et de masse molaire voisine de 1 million.

L'ensemble des résultats expérimentaux est récapitulé dans le tableau suivant, et a été présenté sous la forme de courbes tracées ci-dessous (fig. 4).

Conditions expérimentales :

$Q = 400$ l/h

$V_A = 5100$ t/min.;

$V_R = 38$ t/min.

Nature des floculants Nom commercial	Dose de réactif kg/T MS	Matières en suspension dans centrifugat T, g/l	Rendement de centrifugation R %	Matières volatiles dans centrifugat, T', g/l	Rendement de séparation des matières volatiles %	Humidité du sédiment, H %
Polyélectrolyte cationique Sédipur KA (B.A.S.F.)	0,5	48,063	56,2	21,6	55,9	67,9
	1	31,99	80	9,4	79,6	70,2
	1,5	1,1	99,2	0,75	98,4	69,5
	2	0,19	99,8	0,55	98,8	69,3
Polyélectrolyte cationique Primafloc C7 (ROHM & HAAS)	0,5	37,98	65,4	17	65,1	70,9
	1	27,9	74,6	12,25	73	70,5
	1,5	1,25	98,9	0,75	98,4	67,6
	2	0,2	99,8	0,16	99,6	69,1
Sans floculation préalable		34,7	68,2	16,8	64,2	65,2

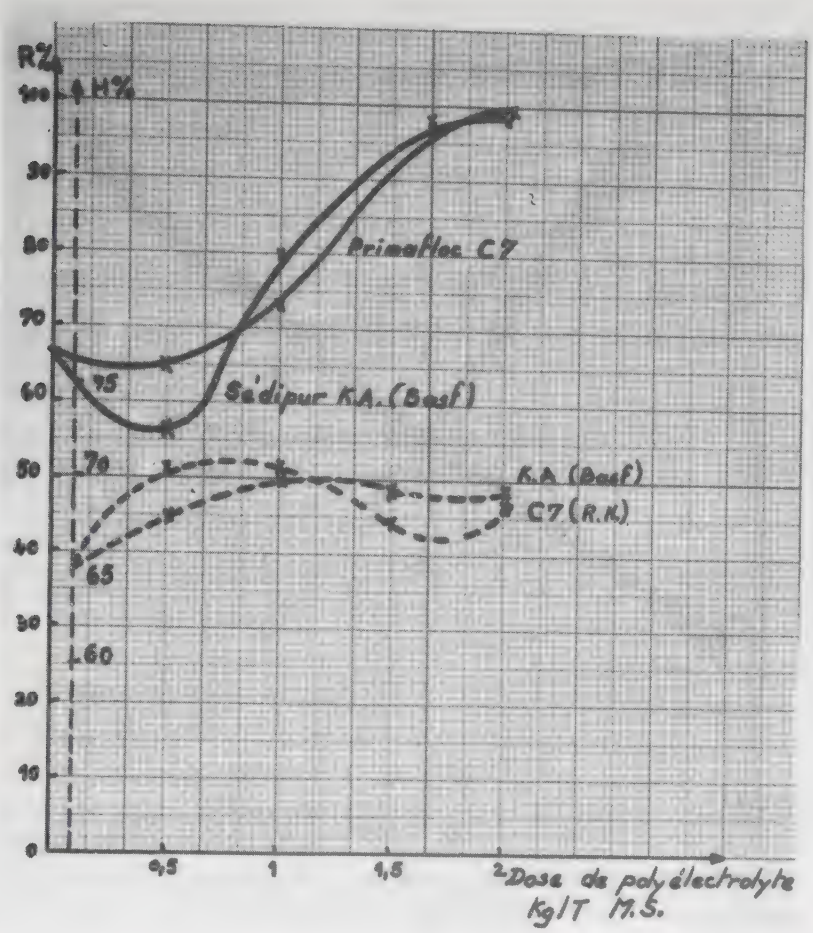


Figure 4 :- Variation du rendement de la centrifugeuse et de l'humidité du sédiment en fonction de la dose de polymère introduite.

Le conditionnement de la boue, par les floculants organiques du type cationique, augmente considérablement les rendements de centrifugation. L'utilisation d'un apport de 1,5 kg de polymère par tonne de matières sèches permet déjà d'obtenir un degré de clarification pratiquement maximum (R $\geqslant$ 99 %).

Le centrifugat contient une quantité inférieure ou égale à 1 g/l de matières en suspension ; sa DBO est voisine de 220 à 250 mg O_2/l, ce qui le rend parfaitement recyclable en tête de station.

Il est intéressant de noter que pour de faibles adjonctions de réactifs, la capacité de clarification peut être inférieure à celle obtenue sans traitement préalable de floculation de la boue ; les additifs agissent, dans ces cas, comme des agents dispersants.

L'emploi de ces floculants polymériques conduit généralement à un sédiment plus humide, pour la boue floculée, que pour la même boue non conditionnée.

La siccité du sédiment est cependant de 32 à 30 %, ce qui est remarquable.

L'ensemble des résultats obtenus au cours de nos essais nous a permis de montrer que les conditions optimales d'exploitation de notre décanteuse continue sont :

- Débit Q = 400 l/h.,
- Vitesse absolue du bol V_A = 5100 t/min. (= 2300 g),
- Vitesse relative vis-bol V_R = 38 t/min.,
- Concentration en solides c = environ 11 % (= 109,87 g/l).

L'apport d'additif était de 0,15 à 0,2 % de Sédipur KA, rapporté à la teneur en poids sec de la boue.

Dans ces conditions, nous pouvons nous attendre à des performances excellentes, à savoir :

- Humidité du sédiment H = 67 à 70 %,
- Rendement de centrifugation R = égal ou supérieur à 99,5 %.

-:-:-:-

B - DESHYDRATATION par CENTRIFUGATION de la BOUE DIGEREE de COCHEREN.

Nous avons effectué sur la boue digérée de COCHEREN, différant de celle de Ste-FONTAINE par sa texture et sa composition physico-chimique (suspension de nature plus organique, à teneur protidique élevée), des essais de centrifugation du même type.

La suspension concentrée (c = environ 8 %) était conditionnée par un apport de 0,4 % de Primafloc C_7 rapporté à la teneur en poids sec de la boue. Ce polymère cationique a été choisi en se basant sur des tests empiriques du genre "Jar-Test", et permettait d'obtenir une très bonne floculation de la boue (flocs de grande taille).

Détermination des conditions optimales d'exploitation de la décanteuse continue.

1° - Influence du paramètre machine : Vitesse du bol V_A (tours/minute) ou Force centrifuge relative Fc_R (en g).

Dans un premier stade, nous avons déterminé, pour un débit moyen d'alimentation maintenu constant (Q = 350 l/h), la vitesse de rotation du bol (V_A en t/min.) permettant d'obtenir la meilleure capacité de clarification. Les résultats des essais de centrifugation sont rassemblés dans le tableau ci-contre.

Tableau de récapitulation

Conditions expérimentales :

Q = 350 l/h.

Conditionnement de la boue (c = 78,15 g/l) par 4 kg de Primafloc C_7 par tonne de matières sèches (poids sec).

Vitesse du bol V_A Fc (g)	Vitesse relative vis-bol V_R	Matières en suspension dans centrifugat, T (g/l)	Rendement de centrifugation R %	Matières volatiles dans centrifugat T' (g/l)	R' % matières volatiles	DBO du centrifugat mg O_2/l	Humidité du sédiment H %
2875 (740 g)	40	24,9	68	15,47	64	-	87
3500 (1100 g)	50	15,4	80,1	9,78	77,3	-	85
4225 (1600 g)	32	0,1	99,8	0,05	99,7	390	79,6
5200 (2300 g)	38	8,47	89,3	5,03	88,3	-	79,3
6200 (3400 g)	45	8,56	89	5,45	87,3	-	79,2
Sans floculation 4225	32	37,15	52,5	27,13	37	-	74,6

N.B. - Il faut noter que le rendement de séparation des matières volatiles R'%, est beaucoup moins élevé que le rendement global R % dans le cas de la centrifugation de la boue brute, ce qui peut s'expliquer par un entraînement préférentiel, dans le centrifugat, des colloïdes de moindre densité d'origine organique essentiellement.

Cette différence entre les deux rendements R et R' est beaucoup moins marquée dans le cas d'une boue ayant subi au préalable un traitement de conditionnement.

— Explication des résultats expérimentaux.

Les résultats expérimentaux de nos essais, transcrits sous la forme de courbes (fig. 5), montrent que la vitesse du bol V_A (tours/minute) est à considérer comme un facteur très important dans la séparation des phases solide-liquide.

Pour un même débit d'alimentation, le rendement d'extraction augmentera

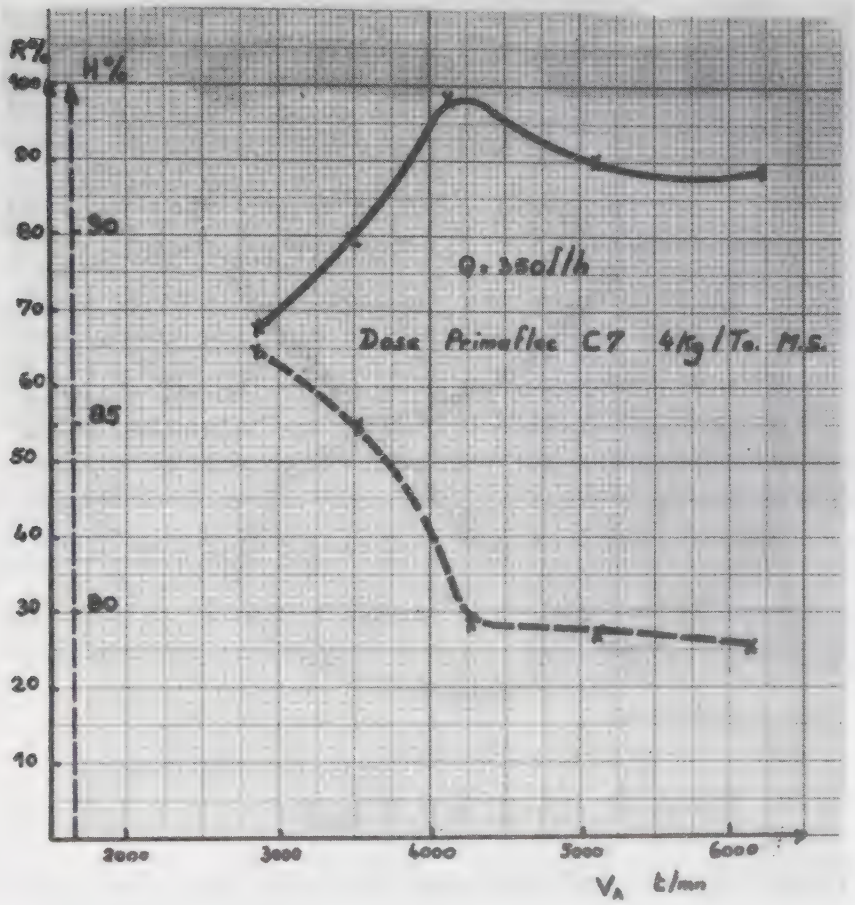


Figure 5.

Variations du rendement de centrifugation et de l'humidité du sédiment en fonction de la vitesse du bol.

avec la vitesse de rotation du bol, donc du champ centrifuge, pour passer par un maximum pour V_A = 4225 tours/minute (F_{CR} = environ 1600 g), et diminuer notablement pour des forces centrifuges supérieures à 1600 g.

Cependant, dans le cas d'une boue hétérogène constituée de particules solides à caractère organique ou minéral, qui sont de densité et de répartitions granulométriques très diverses, l'accélération centrifuge disponible pour séparer les particules solides du liquide de suspension n'est pas le seul paramètre intervenant dans le processus de clarification.

Pour avoir le maximum d'efficacité, il faut que la centrifugeuse puisse récupérer les fines particules organiques hydratées, très difficiles à évacuer hors de la machine.

Il s'avère en effet que les colloïdes qui se déposent le plus aisément sur la paroi du bol sont les particules denses, d'origine minérale en général. Il s'établit par suite, surtout si l'on emploie des vitesses de rotation trop élevées (ici, pour Fc_R supérieure à 1600 g), une sorte de stratification dans le dépôt des particules décantées. Il y aura, d'une part, une couche de solides denses constituant le sediment tassé, parfaitement déshydraté sous l'action purement mécanique des forces centrifuges élevées, et d'autre part, une masse plus ou moins fluide, peu compacte, formée de matières organiques hydratées à faible résistance de structure.

Au moment où le cordon de sédiment, déposé sur la périphérie intérieure de la partie cylindrique du bol, et acheminé par le râcleur, se présente à l'entrée de la partie cônique, il est soumis à une force de rappel vers la partie cylindrique, se chiffrant par :

$F = Fc \sin\alpha$ (voir fig. 6),

Fc étant la force centrifuge, exprimée en multiple de g, par unité de masse apparente, agissant sur une particule de masse volumique ρ_s, la densité du liquide interstitiel étant σ_1,

$$Fc = \frac{\omega^2 Rm}{g} = 11{,}2 \cdot 10^{-4}\, Rm\, N^2 \cdot (\rho_s - \sigma_1).$$

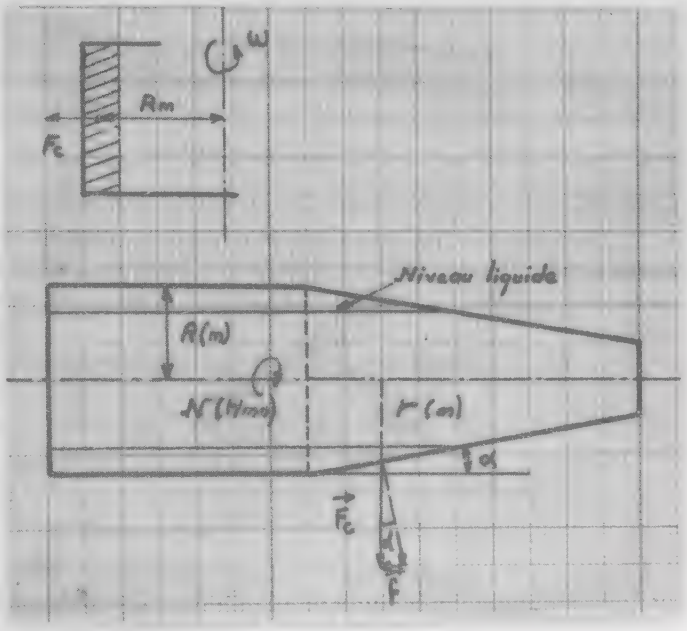


Figure 6.

L'accélération centrifuge (m/sec^2) est :

$$\gamma c = \omega^2 Rm = 11{,}2 \cdot 10^{-4}\, R \cdot N^2$$

avec : ω = vitesse angulaire en radian/sec ($\omega = 2\pi N/60$),
R_m = rayon moyen de l'anneau liquide de la partie cylindrique du bol.
N = vitesse du bol en tours/minute,
g = 9,81 m/sec^2.

Cette force de reflux sera donc fonction de deux facteurs primordiaux :

a) laforce centrifuge relative Fc_R (en g) qui, lorsque le sédiment aura quitté l'anneau liquide (où ρ_s peu différent de σ_l) pour être véhiculé sur la plage d'essorage de la partie cônique, deviendra plus importante et égale à

$$Fc = 11{,}2 \cdot 10^{-4}\, r_{(m)}\, N^2\, \rho_s$$

b) l'angle de la partie cônique (α).

Il s'ensuit que si la force centrifuge ayant réalisé la décantation dans la partie cylindrique est élevée, les colloïdes hydratés constituant la masse plus ou moins "molle" et peu compacte du dépôt, refuseront de se laisser entraîner dans la plage d'essorage, et court-circuiteront la vis transporteuse, pour finalement s'accumuler dans la phase aqueuse et être évacués dans l'effluent liquide (centrifugat).

Cela explique le faible rendement d'extraction initialement obtenu dans le cas de boues à fraction organique et colloïdale importante.

L'utilisation de vitesses de rotation du bol bien définies (environ 1600 g dans ce cas) et la diminution de l'angle α de la partie cônique (exemple : environ 6°) ont conduit à une grande amélioration dans l'efficacité des décanteuses équi-courant à alimentation tangentielle, comme en témoignent nos résultats expérimentaux.

Du point de vue siccité du sédiment évacué, il est certain que l'humidité diminue avec l'application d'un champ centrifuge de plus en plus élevé. Le meilleur compromis "rendement de clarification" et "humidité de l'extrait solide" est obtenu pour le débit Q = 350 l/h, pour une vitesse du bol V_A = 4225 t/minute.

Dans ces conditions, les performances de la machine sont :

- R = 99,8 % (le centrifugat contient environ 100 mg/l de matières en suspension, et sa DBO est de l'ordre de 350), et
- H (sédiment) = 79 %.

2°- Détermination du traitement de conditionnement techniquement et économiquement le plus intéressant.

Nous avons effectué deux types de traitement de floculation :

a) le conditionnement par les polyélectrolytes cationiques les plus actifs : le Primafloc C_7 (ROHM & HAAS), et le Sédipur KA (B.A.S.F.), introduits dans la centrifugeuse à des doses variables,

b) le conditionnement mixte par les polyélectrolytes cationique (Sédipur KA) et anionique (Séparan AP_{30} - DOW), introduits simultanément à des doses différentes, en même temps que la boue (par une alimentation tangentielle).

Les résultats des essais expérimentaux sont rassemblés dans le tableau ci-contre.

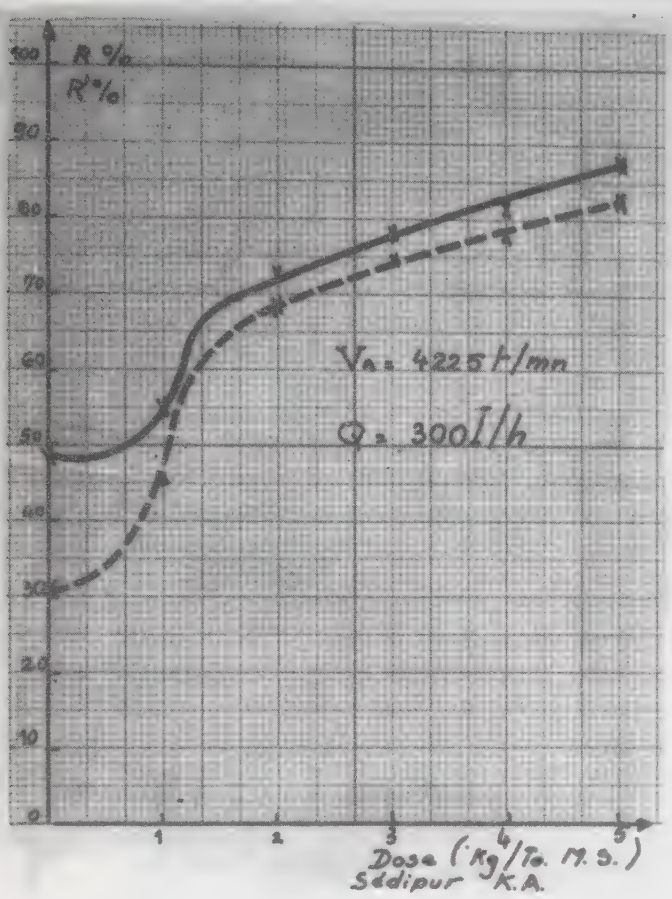
Conditions expérimentales de la centrifugation :

- Débit d'alimentation Q = 300 l/h.,
- Vitesse du bol V_A = 4225 tours/minute (Fc_R = 1600 g),
- Vitesse relative du râcleur V_R = 32 tours/minute.

Tableau de récapitulation

Nature et caractéristiques du floculant, Nom commercial	Dose kg/T MS	Matières en suspension dans centrifugat, T, g/l	R % global	Matières volatiles dans centrifugat T', g/l	R' % des matières volatiles	DBO du centrifugat mg O_2/l	Humidité du sédiment H %
Polymère cationique Primafloc C_7 (ROHM & HAAS) (Chlorhydrate de polyvinylammonium)	4	0,196	99,7	0,06	99,6	320	79,8
	3,5	0,3	99,6	0,15	99,5	390	79,7
	3	0,39	99,5	0,19	99,5	450	79,5
	2,5	23,45	67,1	19,92	53,8		81,5
	2	37,79	51,6	23,95	44,5		80
	1	45,58	41,6	29,97	30,5		75,8
Polymère cationique Sédipur KA (B.A.S.F.) (Polyéthylèneimine)	5	10,2	87	7,1	83,7		81
	4	14,65	81,5	9,3	78,4		80
	3	16,75	78,5	10,33	76		80,6
	2	21	73	13	69		81
	1	35,1	55,1	22,83	47		80,4
Traitement combiné polyélectrolytes cationique et anionique : Sédipur KA (BASF)+ Séparan AP_{30} (DOW)	2,5 BASF + 0,5 DOW	0,215	99,7	0,2	99,5		81,5
	2 BASF + 0,5 DOW	0,27	99,5	0,23	99,4		80,5
	1,5 BASF + 0,5 DOW	0,468	99,3	0,34	99,2		80,3
Sans floculation	-	39,76	49	29,82	30,8		75,7

A partir de ces résultats, nous avons tracé les courbes donnant le rendement de centrifugation global, R %, et le rendement de séparation des matières volatiles, R' %, en fonction de doses croissantes de réactifs macromoléculaires (en kg d'additif par tonne de matières sèches de la boue) (voir graphique fig. 7).



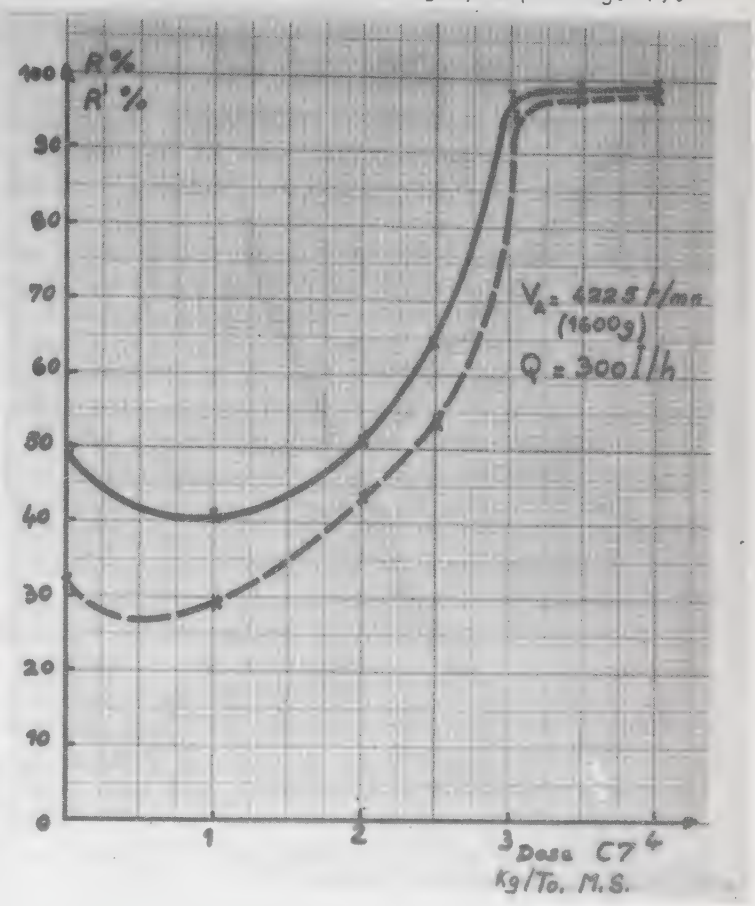


Figure 7 - R % = Dose de polymère (kg/T de MS).
R' %= " " "

Le polymère s'avérant le plus actif est le Primafloc C_7 (chlorhydrate de polyvinylammonium), qui, pour des doses de l'ordre de 3 kg par tonne de matières sèches, permet une clarification pratiquement optimale, R = 99,5 %. Le centrifugat renferme environ 400 mg/l de matières en suspension, et sa DBO est de l'ordre de 400 à 450 mg O_2/l.

L'humidité du sédiment extrait est de 79 %.

L'allure de la courbe R % = f(dose de polymère) est voisine de celle obtenue avec la boue de Ste-FONTAINE (voir page 153). Il se confirme donc que pour de faibles doses de réactifs, ces derniers ont un rôle néfaste sur l'efficacité de clarification.

Le rendement de séparation des matières volatiles R' %, pour les diverses concentrations de polymères cationiques, est nettement inférieur au rendement global de centrifugation R %.

Les courbes R = f(dose) et R' = f(dose de polymère) de la fig. 7 sont d'ailleurs nettement décalées, ce qui confirme l'hypothèse que nous avons émise page 156, à savoir que, suivant la plus ou moins bonne floculation des diverses particules, les matières organiques de densité et de résistance de structure faibles peuvent être entraînées préférentiellement dans le centrifugat lorsque la force de reflux dépasse la cohésion structurelle de la fraction peu compacte du sédiment.

Le traitement de conditionnement par le polymère cationique Sédipur KA (B.A.S.F.) n'a permis d'atteindre que des degrés de clarification égaux ou inférieurs à 90 % pour des doses de l'ordre de 4 à 5 kg/T de MS.

Cette différence dans le comportement des deux floculants cationiques peut s'expliquer. Le Sédipur KA est un polymère du type polyéthylèneimine (de haute ionicité positive, mais de masse molaire relativement faible, environ 300.000), qui provoque la floculation par annulation du potentiel zêta des particules en suspension ; il ne permet la formation que de petits flocs peu denses.

Le Primafloc C_7, d'ionicité positive moindre, mais de masse molaire de 1 million, fait intervenir dans la floculation deux modes d'action qui sont complémentaires : le premier, purement électrostatique, est complété par un mécanisme mettant en oeuvre un processus d'adsorption, suivi (étant donné la longueur de la macromolécule) d'un phénomène de réticulation, par formation de ponts matériels entre colloïdes. Il s'ensuit la création d'un réseau tridimensionnel, c'est-à-dire d'un "floc" volumineux, dense, capable de piéger et d'entraîner toutes les fines particules organiques, lors de la décantation accélérée.

La grande efficacité du Primafloc C_7 (ROHM & HAAS), par suite de l'intervention de ce double mécanisme d'action, nous a suggéré de tenter un traitement mixte (emploi de polymères cationique et anionique, introduits simultanément par alimentation tangentielle dans la machine), sur ce type de boue à caractère organique et protidique particulièrement prononcé. Il s'agissait de déterminer s'il était possible de réduire les dépenses du traitement de conditionnement, par l'utilisation de concentrations plus faibles de ces additifs macromoléculaires.

Les résultats expérimentaux des essais de centrifugation ont mis en relief les très bonnes performances de clarification obtenues avec seulement un apport de réactifs de 0,2 % rapporté à la teneur en poids sec de la boue (en l'occurence, 1,5 kg de Sédipur KA (cationique BASF) et 0,5 kg de Séparan AP_{30} (anionique DOW) par tonne de matières sèches).

Le rendement de centrifugation R était égal ou supérieur à 99 %, le sédiment avait une humidité légèrement plus élevée (H = 80 à 81 %), mais sa texture compacte le rendait parfaitement manutentionnable.

Le conditionnement combiné permettait donc de diminuer de façon radicale le coût du traitement, qui s'avère techniquement et économiquement très satisfaisant.

-.-.-.-

C - DESHYDRATATION par CENTRIFUGATION de la BOUE FRAICHE de BEHREN.

Cette boue fraîche (boues primaire + activée) était issue de la station d'épuration d'une Cité H.B.L. (habitat concentré) du département de la Moselle. Elle était constituée de particules essentiellement organiques, à caractère hydrophile étant donné la forte proportion de boue biologique contenue dans le mélange.

Très visqueuse, elle n'avait cependant qu'une concentration de l'ordre de 3 %, avec une teneur en matières volatiles très importante : MV/MS = 80 % env.

Des essais préliminaires, sous forme de "Jar-Tests", ont montré que seuls les polymères cationiques permettaient une bonne floculation de cette suspension hétérogène. Les plus actifs se sont avérés être le Sédipur KA (B.A.S.F.) et, à un degré moindre, le Primafloc C_7 (ROHM & HAAS).

L'apport en additifs nécessaire au conditionnement était nettement supérieur à celui utilisé pour les deux autres types de boues. Nous l'avons fixé à 7 kg de Sédipur KA par tonne de matières sèches de la boue (en poids sec).

1°- Incidence de la vitesse absolue de rotation du bol - Détermination des conditions d'exploitation optimales de la Décanteuse D-16.

Des essais de centrifugation sont effectués à débit constant (Q=250 l/h) sur la boue conditionnée, cela pour différentes accélérations centrifuges.

Tableau de récapitulation des essais de centrifugation.

Conditions expérimentales :

Q = 250 l/h. Boue de concentration c = 27,6 g/l., floculée par 7 kg de Sédipur KA par tonne de matières sèches.

Vitesse de rotation du bol, V_A (t/min.) Fc (g)	Vitesse relative vis-bol V_R t/min.	Matières en suspension centrifugat T, g/l	Rendement d'extraction, R %	Matières volatiles dans centrifugat T', g/l.	R' % des Matières volatiles	Humidité du sédiment H %
3500 (1100 g)	50	15,3	43	12,6	39,6	66
4225 (1600 g)	32	0,4	98,7	0,32	98,5	62
5100 (2300 g)	38	19,3	28	15,9	25	[illegible]
Sans floculation 4225	32	15,8	42,6	13,7	34,8	[illegible]

Dans tous les essais que nous avons effectués, nous avons maintenus la vitesse du râcleur V_R à des valeurs faibles comprises entre 30 et 50 tours/minute.

2°- Détermination du traitement de conditionnement - Incidence de la floculation.

Nous rapporterons, dans le tableau de récapitulation ci-dessous, l'ensemble des résultats expérimentaux obtenus au cours d'essais de centrifugation effectués sur la boue de BEHREN, conditionnée par des concentrations variables d'additifs macromoléculaires.

Tableau de récapitulation.

Conditions expérimentales :

$Q = 250$ l/h.,

$V_A = 4225$ tours/minute ($Fc_R = 1600$ g environ),

$V_R = 38$ tours/minute.

Nature et caractéristiques des floculants utilisés	Dose de réactif, kg/T de MS	Matières en suspension centrifugat T, g/l	Rendement de centrifugation R %	Matières volatiles centrifugat T', g/l	R' % matières volatiles	Humidité du sédiment H %
Polymère cationique Sédipur KA (B.A.S.F.)	7	0,4	98,7	0,3	98,5	82
	6	13,3	50	12,3	47	-
Polymère cationique Primafloc C_7 (ROHM & HAAS)	10	0,3	99	0,22	99	84
	8	0,45	98,5	0,29	98,5	82,5
	7	16,8	36,8	13,9	34,7	-
Traitement mixte Sédipur KA (BASF)+ Séparan AP_{30}(DOW)	5 BASF + 1,5 DOW	6,5	75,5	5,3	74,9	84,5

La dose de floculant utilisée influe considérablement sur le rendement de centrifugation, l'extraction optimale étant obtenue, pour ce type de boue à teneur très élevée en matières organiques, pour des concentrations de floculants cationiques assez fortes, respectivement de 0,7 % de Sédipur KA et 0,8 % de Primafloc C_7, rapporté à la teneur en poids sec de la boue.

Les résultats de ces essais mettent en relief le fait que seule une force centrifuge de l'ordre de 1600 g permet une extraction optimale (R = 99 % environ), tout en donnant un sédiment de siccité de 18 %, parfaitement manutentionnable.

Ce taux d'humidité de la masse solide évacuée permet encore d'envisager sans trop de difficulté un séchage thermique de cette boue à forte teneur en matières organiques, donc à pouvoir calorifique élevé.

Des taux de centrifugation trop faibles (Fc = 1100 g) provoquent une décantation non satisfaisante de ces particules organiques de faible densité, d'où la formation d'un sédiment de cohésion structurelle médiocre. Dès que les particules insuffisamment compactées de la boue décantée aborderont la partie cônique du bol, elles reflueront vers la zone de grand diamètre, et l'extraction sera de ce fait incomplète. Les rendements d'extraction obtenus sont inférieurs à 50 %, et les sédiments sont extrêmement humides (H = plus de 85 %).

Des vitesses de rotation du bol très élevées (V_A supérieure à 4225 t/min.) ne conviennent pas non plus. Les rendements de centrifugation sont encore plus faibles.

En effet, le gain de compactage qu'on espérait obtenir en augmentant le champ de centrifugation, reste trop faible par rapport au gain de la force de reflux $F = Fc \sin\alpha$, qui elle croît linéairement avec la force centrifuge.

Autrement dit, on aggrave encore l'extraction insuffisante de la boue mal décantée, du fait de l'écart de plus en plus grand qui existe entre la force d'avancement, fonction du degré de compactage, et la force de reflux F, qui dépend des accélérations appliquées.

Cette force de rappel est tellement importante qu'elle entraîne la totalité ou la majeure partie du sédiment à faible cohésion structurelle, dans la phase aqueuse qui constitue, à la sortie de la décanteuse, le centrifugat. Il arrive même, par suite d'une accumulation de particules insuffisamment compactées à l'entrée de la partie cônique, que la décanteuse se bouche, d'où l'absence pratique de tout sédiment.

La vitesse absolue de rotation du bol V_A (tours/minute) est donc un des paramètres clés, qu'il faudra déterminer avec précision suivant le type de boue à traiter, si l'on désire tirer un avantage maximum de la séparation des phases solide-liquide par centrifugation.

La vitesse du racleur V_R (tours/minute) doit également être adaptée au genre de sédiment à véhiculer, et sera fonction, par suite, de la nature des boues que l'on centrifuge.

En général, des suspensions constituées de particules denses, facilement décantables, peuvent être évacuées avec de grandes différences de vitesse vis-bol. Les matières de résistance faible, d'origine organique; constituant la plus grande partie des boues résiduaires de stations d'épuration, exigent des vitesses relatives V_R moins élevées.

Des vitesses élevées de la vis transporteuse peuvent provoquer une turbulence de la phase aqueuse, et occasionner une perte de fines particules colloïdales, d'où une diminution de la clarification, cela même dans le cas de boues floculées par de fortes doses de polyélectrolytes.

Une légère diminution de ces doses fait chuter brutalement le rendement d'extraction, qui n'est plus alors que de 50 % (voir tableau de résultats).

L'application d'un traitement mixte (introduction simultanée de polymères cationique et anionique) n'a pas eu le résultat escompté, tant sur le plan économique qu'au point de vue technique. On n'obtient que des rendements de l'ordre de 75 %, pour des concentrations en polymères de 6,5 kg par tonne de matières sèches.

Les taux d'humidité des sédiments, dans le cas d'une extraction totale permettant le recyclage du centrifugat en tête de station, sont de 82 % environ ; les boues essorées évacuées étaient cependant parfaitement manutentionnables.

CONCLUSIONS GENERALES sur la DESHYDRATATION, par centrifugation, des BOUES RESIDUAIRES URBAINES.

Bilan comparatif des deux techniques de déshydratation (filtration sous vide et centrifugation) du point de vue économique et technique.

Les résultats expérimentaux des essais de centrifugation effectués sur des boues très différentes du point de vue composition physico-chimique, permettent d'augurer favorablement de l'application de la centrifugation dans la déshydratation de tous les types de boues résiduaires de stations d'épuration.

Les débits que nous avons atteints avec notre décanteuse GUINARD D-16 de conception améliorée, nous permettent d'envisager des débits d'alimentation, sur machines industrielles, allant de 3-4 m^3/h à 5 et 6 m^3/h pour des décanteuses continues, possédant essentiellement un diamètre de bol plus grand allant de 30 à 60 cm.

Les résultats et les principales conclusions que nous avons pu réunir, au cours des essais de centrifugation effectués avec notre décanteuse continue D-16, à diamètre maximum du bol de 16 cm, sont en bonne concordance avec ceux obtenus par la Société DEGREMONT sur machines GUINARD de grandeur industrielle, du type D-43. (Etude conduite à la Station d'épuration de CHATEAUROUX (Indre) par M. BOVIJN, que nous remercions pour sa franche collaboration.)

La transposition, ou mieux l'extrapolation des résultats étant possible, les problèmes de déshydratation de boues de natures très diverses peuvent être étudiés à l'aide de notre machine pilote de diamètre réduit (D = 16 cm).

Comme le mettent en relief les résultats expérimentaux des essais effectués, le conditionnement des boues urbaines joue un rôle capital dans la technique de déshydratation par centrifugation. L'emploi d'agents polymériques à des doses bien définies, suivant la nature des boues à traiter, a permis une extraction totale des solides du liquide interstitiel (R égal ou supérieur à 99 %), d'où la possibilité de recycler le centrifugat en tête de station.

Le besoin en additif polymérique nécessaire au traitement de conditionnement est fonction, en centrifugation comme en filtration sous vide, de la composition physico-chimique et de la texture des particules solides en suspension.

Deux facteurs sont à prendre essentiellement en considération : la teneur en matières organiques, caractérisée par le rapport Matières volatiles/Matières-sèches, et de la proportion de composés du type protidique dans la phase volatile.

Il semble par contre que le facteur fragilité du floc formé, intervenant sur la compressibilité, et par suite sur la porosité du gâteau filtrant dans le domaine de la filtration, soit beaucoup moins important en centrifugation qui est en fait une décantation améliorée, où intervient surtout la densité des particules floculées.

Le procédé de déshydratation par centrifugation nécessite par suite (si l'on se réfère aux résultats des essais effectués) un apport en réactifs floculants beaucoup moins important, et apparaît présenter un avantage économique par rapport à la technique actuellement la plus répandue, à savoir, la filtration sous vide.

On trouvera, à la page suivante, un tableau résumant le bilan technique et économique des deux procédés de déshydratation.

Les résultats des essais de centrifugation sont parfaitement comparables, en tant que rendement de séparation des phases solide-liquide, à ce que l'on obtient en filtration sous vide après conditionnement de la boue par le mélange chlorure ferrique-chaux, ou par polyélectrolytes.

Les siccités des sédiments obtenus par les deux procédés sont également très voisines, et même, dans certains cas, en faveur du procédé de centrifugation (exemple : Boue digérée de Ste-Fontaine).

La centrifugation, dans le cadre d'exploitation d'une station d'épuration d'eaux résiduaires urbaines, semble néanmoins présenter certains avantages économiques majeurs par rapport à la technique de filtration sous vide. Nous citerons notamment :

a) Dans la plupart des cas, une diminution non négligeable du coût d'exploitation, en ce qui concerne la consommation électrique, mais surtout le besoin en réactifs polymériques nécessaire au traitement de conditionnement. On peut en effet opérer, pour les mêmes conditions d'effluent clarifié (nous considérerons, dans notre tableau, une extraction optimale) avec un coût de réactifs réduit de 30 à 50 % suivant la nature des boues urbaines.

b) Le coût d'investissement en équipement ne dépasse pas celui de la filtration sous vide, pour une capacité horaire comparable. Par contre, la consommation d'eau de lavage est beaucoup plus faible, et la main-d'oeuvre peut être réduite au minimum de surveillance, car on peut facilement faire fonctionner la centrifugeuse de façon automatique, et l'adapter aux nécessités des traitements ultérieurs.

c) La centrifugation présente en outre l'avantage de ne pas être affectée par les variations de concentration des boues à traiter, au contraire de la filtration sous vide,où l'on a intérêt à opérer sur des suspensions épaissies au maximum, pour favoriser la décharge du gâteau filtrant.

d) La dose de produits chimiques utilisée n'est pas critique ; le surdosage ne semble pas diminuer l'extraction en centrifugation. En outre, la marche de la centrifugeuse peut s'effectuer avec des applications intermittentes de réactifs floculants, une consommation moindre de ces réactifs pouvant être employée pendant les heures de charge réduite de la station.

TABLEAU de COMPARAISON

des Procédés de Déshydratation de Centrifugation et Filtration sous vide, au point de vue économique et technique.

Composition, nature et caractéristiques physico-chimiques des différentes boues urbaines	FILTRATION sous VIDE						CENTRIFUGATION					
	Apport de réactifs nécessaire au conditionnement		Prix de revient du traitement		H % du sédiment	Rendement R % du filtre	Apport de réactifs nécessaire au conditionnement		Prix de revient du traitement		H % du sédiment	Rendement R % du filtre
	Kg/T de MS.	Kg/m^3 de boue	F/T de MS	F/m^3 de boue			Kg/T de MS	Kg/m3 boue	F/T de MS	F/m^3 boue		
Boue relativement facile à traiter, MV/MS < 50 %, teneur protidique faible. (Ex. : Boue digérée de Ste-FONTAINE, c = 11 % environ).	2 à 3,5	0,22 à 0,38	30 à 52,5	3,3 à 5,8	72 à 74	99,5	1,5 à 2	0,16 à 0,22	22,5 à 30	2,5 à 3,3	68	99,5
Boue à difficulté de traitement moyenne, 50 < MV/MS < 60 % teneur protidique moyenne ou élevée. (Ex. : Boue digérée de COCHEREN, c=8% env.)	4 à 8	0,32 à 0,64	60 à 120	4,8 à 9,6	80	99	2 à 4	0,16 à 0,32	30 à 60	2,4 à 4,8	78 à 81	99,5
Boue difficile à traiter, MV/MS > 65%, teneur protidique élevée, (Ex.: Boue fraîche BEHREN, c=3 % ; boue digérée de MARESERSVILLER, id.)	10 à 12	0,3 à 0,36	150 à 180	4,5 à 5,4	80 à 82	99	6 à 8	0,18 à 0,24	90 à 120	2,7 à 3,6	82	99

Le procédé de centrifugation présente cependant deux inconvénients majeurs :

- La décanteuse continue, même de type industriel (diamètre du bol allant de 30 à 60 cm) ne peut pas être alimentée par une boue hétérogène constituée de particules de trop grandes dimensions (déchets végétaux filamenteux, par exemple). Il faudra donc, avant d'introduire la boue dans la machine, lui faire subir une bonne dilacération, afin de réduire au maximum la dimension des particules.

- Il faut, en outre, veiller à ce que la boue subissant le traitement de centrifugation ne renferme pas trop de particules à caractère abrasif (type quartz, etc...), ce qui est notamment le cas dans les stations où le dessablage et le dégrillage poussés de l'influent ne sont pas assurés.

Il s'avère en effet que le nombre d'heures de service effectif (sans remplacement ni réparation) de la vis d'extraction, sera fonction du caractère plus ou moins abrasif de la matière à véhiculer.

Dans l'ensemble, si l'on veut établir le bilan technique et économique, il nous semble que le procédé de déshydratation par centrifugation, vu les progrès réalisés dans la conception et l'adaptation des machines de grande facilité d'exploitation, et l'élaboration d'agents floculants d'efficacité de plus en plus grande, soit appelé à brève échéance à devenir la technique de déshydratation mécanique d'avenir des boues résiduaires urbaines, particulièrement difficiles à traiter.

La centrifugation, pour des conditions d'exploitation très acceptables, et généralement plus économiques par rapport aux autres techniques de déshydratation utilisées jusqu'alors, a permis une extraction totale des solides, d'où la possibilité de recycler le centrifugat en tête de station. L'inconvénient majeur du processus de centrifugation, - à savoir, le problème de l'utilisation du centrifugat, - a donc été résolu.

-:-:-:-

CONCLUSION GENERALE du PROGRAMME de RECHERCHES.

IMPORTANCE et DOMAINES d'APPLICATION des HAUTS POLYMERES dans les divers traitements des eaux et boues résiduaires.

L'étude entreprise a montré que les hauts polymères synthétiques pouvaient être avantageux dans de nombreux domaines de traitement des eaux résiduaires, en particulier dans le conditionnement des boues qui, le plus souvent, sont différentes par leur structure, leur composition et leurs caractéristiques physico-chimiques.

Il sont utilisés avec succès dans les opérations suivantes : clarification (sédimentation-flottation), épaississement (sédimentation-filtration-centrifugation), déshydratation des boues en vue du séchage, puis de l'incinération (filtration, centrifugation).

Dans le cas de suspensions constituées de particules minérales à caractère hydrophobe, les floculants synthétiques se sont imposés dans les domaines d'application les plus divers. Les plus actifs d'entre eux sont les polymères de masse moléculaire très élevée (3 à 15 millions), anioniques ou non ioniques, dérivés de la Polyacrylamide, qui, dans leur mécanisme d'action, font intervenir tout d'abord un processus d'adsorption, puis la formation de "ponts" et de liaisons interparticulaires entre particules adjacentes (voir mode d'action de ces produits, page 56).

Les additifs macromoléculaires ont pris place, sur une très grande échelle, dans les exploitations houillères, où on les utilise principalement dans les opérations de clarification et d'épaississement des eaux de lavage, en vue de l'obtention d'eau pouvant être rejetée à l'émissaire, mais également dans les traitements mécaniques de déshydratation des boues ainsi formées, afin d'augmenter considérablement les rendements et capacités des filtres sous vide (voir l'étude pratique effectuée sur ces suspensions, page 105).

Un autre domaine d'application, très vaste, est celui du traitement des minerais (notamment en Sidérurgie), où se posent très souvent des problèmes de séparation des éléments solides microcristallins d'avec la phase liquide, - cas des eaux de lavage de gaz de hauts-fourneaux, eaux de lavage issues de fours Kaldo, etc..., - et le recyclage des eaux clarifiées.

Les polymères de synthèse offrent, dans tous les cas, de multiples possibilités et avantages ; ils permettent de réduire, pour de très faibles doses (entre 10 et 100 g de produits par tonne de solides secs), la durée de décantation de ces suspensions dans les décanteurs, d'améliorer la limpidité de l'eau pouvant être rejetée en rivière ou recyclée, et surtout, enfin, d'augmenter considérablement la capacité de filtration ($kg/m^2/h$) d'un filtre industriel sous vide traitant la boue épaissie issue des décanteurs (voir notre étude pratique effectuée sur les boues Kaldo, page 102).

— Dans le cas de suspensions constituées de particules minérales à caractère hydrophile, les dérivés de la Polyacrylamide se sont aussi révélés d'excellents agents de floculation, mais à des doses relativement plus élevées (il faut

tabler sur 1 à 3 kg de produit par tonne de boue en poids sec), à cause du haut degré d'hydratation des particules.

L'épuration des eaux résiduaires de transformation de métaux, contenant souvent des sels de fer, cuivre, zinc, chrome, est souvent effectuée à l'aide de ces polymères. En effet, après neutralisation à la chaux, les précipités d'hydroxydes métalliques formés sont amenés à décanter beaucoup plus vite au moyen de floculants non ioniques, qui permettent de réaliser un épaississement satisfaisant des boues ; celles-ci peuvent alors être déshydratées, notamment par filtration sous vide, avec une augmentation notable du rendement et de la capacité des filtres (voir Etude sur les boues d'hydroxyde ferrique de la SOLLAC, page 108).

Nous avons mentionné une série des principaux domaines actuels d'application de ces dérivés (concernant surtout notre région), mais cette série ne cesse de s'agrandir, et le fera encore dans l'avenir. Les quelques années d'utilisation de ces produits ont montré qu'à l'aide de ces polymères, on pouvait réaliser des économies et des améliorations notables dans les divers domaines de traitement des boues (notamment en filtration et centrifugation).

En général, tous les floculants commerciaux, sur le marché actuel, fabriqués par B.A.S.F., DOW, BAYER, CYANAMID, etc..., ont permis, pour des doses relativement faibles, d'atteindre des performances, en sédimentation ou en filtration, souvent assez exceptionnelles. Il semble que la technologie de leur fabrication étant à présent au point, on puisse utiliser ces produits polymériques avec succès, et à grande échelle, sur pratiquement toutes les suspensions à caractère minéral prédominant.

— Dans le cas des suspensions constituées de particules de nature organique, ou de suspensions hétérogènes à caractère organique prédominant, les dérivés de la Polyacrylamide (floculants commerciaux anioniques ou non ioniques) se sont révélés n'avoir aucune action véritable vis-à-vis de ces pulpes (voir à ce sujet, dans la partie théorique, les divers facteurs intervenant dans la stabilisation de ces suspensions, page 94).

Seuls certains polyélectrolytes commerciaux cationiques du type polyéthylèneimine ou chlorhydrate de polyvinylammonium (exemples : le Sédipur KA (B.A.S.F.), le Primafloc C_7 (ROHM & HAAS)), ont pu être employés avec succès dans le traitement de conditionnement des eaux d'égouts et la déshydratation, par filtration ou centrifugation, des boues issues de stations d'épuration (boues digérées, fraîches, primaires).

Ces boues résiduaires urbaines étaient des suspensions concentrées hétérogènes très complexes, possédant des résistances spécifiques à la filtration très élevées, ce qui rendait leur déshydratation impossible sans un conditionnement préalable. Ce dernier était, jusqu'à ces derniers temps, essentiellement chimique : utilisation de sels, en particulier le chlorure ferrique et la chaux, en quantités souvent élevées ; mais il semble que l'avenir appartienne à présent également aux polymères synthétiques du type cationique, présentant les avantages suivants :

- Efficacité, réactivité et rendements exceptionnellement élevés par rapport aux sels,
- Utilisation de faibles quantités, ne provoquant pas de modifications physico-chimiques du liquide de suspension (pH, conductivité...),
- Peu ou pas de corrosions à envisager, d'où des frais d'entretien réduits ; toxicité inexistante ou négligeable,

- dans le cas où les sédiments déshydratés doivent être incinérés, ils offrent le gros avantage de ne pas accroître les matières minérales inertes enfournées, d'où une réduction de la consommation de calories, et une diminution du volume total de matières à incinérer,
- Une assez grande facilité de mise en oeuvre et un contrôle aisé du dosage. Il faut cependant veiller, pour tirer le maximum d'efficacité de ces produits commercialisés sous forme solide (granules), ou à l'état de liquide plus ou moins concentré et visqueux (raison de stockage), à ce que leur dissolution dans l'eau s'effectue complètement. (Avantage des produits vendus sous forme hydratée, type Prosedim).

L'ensemble des résultats obtenus au cours des essais de filtration que nous avons effectués sur les boues urbaines de stations d'épuration, nous a montré qu'une floculation préalable de ces boues, par les polyélectrolytes cationiques ou par une combinaison de polymères cationique et anionique ajoutés successivement, permettait d'abaisser d'une façon extraordinaire les coefficients de filtrabilité des boues brutes, en multipliant la vitesse de filtration de celles-ci par des coefficients $10 < QF < 25$, ce qui est remarquable.

Dans tous les cas, les rendements de filtration étaient égaux ou supérieurs à 99 % (le filtrat, pratiquement exempt de matières en suspension, étant recyclable en tête de station) ; les siccités des gâteaux variaient entre 30 et 15 % suivant la nature des boues, ce qui les rendait en général manutentionnables ; enfin, les capacités de filtration (en $kg/m^2/h$) du filtre pilote étaient augmentées de façon très appréciable.

Les résultats des essais de centrifugation ont confirmé également qu'il était très intéressant d'utiliser les polyélectrolytes cationiques dans le cas de cette technique de déshydratation plus récente, qui offre à présent une solution valable pour déshydrater des suspensions même difficiles à traiter, comme les boues urbaines.

La centrifugation, pour des conditions d'exploitation acceptables, est souvent plus économique que la filtration sous vide ; elle permet, pour une force centrifuge appliquée et un apport de réactifs bien déterminés, une extraction optimale (possibilité de recycler le centrifugat), avec l'obtention d'un sédiment dont l'humidité varie, suivant les boues, entre 69 et 82 %.

Cependant, si ces produits macromoléculaires nouveaux sont des réactifs de conditionnement très efficaces pour ces boues d'égouts, il est très difficile de pouvoir chiffrer exactement le besoin en additifs polymériques nécessaire au traitement de ces suspensions.

L'apport en agents floculants reste toutefois (vu leur prix d'achat) assez important. Il varie suivant la nature, la structure et l'origine des boues, et sera plus ou moins fonction de deux paramètres, à savoir :

- la proportion ou le pourcentage de la phase volatile, c'est-à-dire le rapport Matières volatiles/Matières sèches, et
- la teneur en composés protidiques contenus dans la phase volatile

(voir à ce sujet les explications page 128).

Il faudra tabler sur des soses pouvant varier entre 1,5 et 10 kg de polymère par tonne de matières sèches, et cela suivant les caractéristiques physico-chimiques des boues.

L'utilisation de ces polyélectrolytes cationiques devrait pourtant, dans un avenir assez proche, se répandre de plus en plus dans le traitement des boues urbaines, cela malgré le prix encore élevé de ces produits (13 à 16 F le kg suivant la quantité achetée), ce qui empêche de les employer couramment dans tous les traitements de déshydratation.

En outre, si la technologie de fabrication des dérivés de la Polyacrylamide, - qui sont d'une grande efficacité vis-à-vis des particules minérales, - semble à présent parfaitement au point, il n'en est pas de même des polyélectrolytes cationiques, qui seuls présentent une action véritable sur les particules organiques hydrophiles.

En effet, aucune amélioration très importante n'a été apportée, ces dernières années, dans l'élaboration de produits macromoléculaires cationiques destinés au conditionnement de ces types de boues.

L'industrie chimique se doit donc de synthétiser de véritables polymères cationiques, possédant un haut degré d'ionicité positive, et si possible une masse moléculaire élevée, - si l'on désire tirer pleinement avantage de ces produits et les imposer de façon définitive dans les traitements de déshydratation des boues complexes de stations d'épuration.

o
o o

Nous espérons avoir contribué (dans la Partie théorique de nos travaux) à la connaissance des phénomènes de base intervenant dans la floculation, en mettant en évidence notamment les divers facteurs qui influent sur la stabilité des solides en suspension dans un système colloïdal bien défini.

Nous pensons en outre que l'étude approfondie du mécanisme de floculation des divers hauts polymères synthétiques s'est avérée nécessaire et salutaire, dans la mesure où elle permettra une utilisation plus rationnelle des divers polymères commerciaux lors des traitements de conditionnement.

Du point de vue pratique, nos recherches ont permi de mettre en relief l'intérêt considérable que présentait l'utilisation de ces polymères et polyélectrolytes organiques, qui, en détruisant la structure colloïdale des suspensions concentrées, facilitaient et amélioraient considérablement les traitements mécaniques de déshydratation des boues les plus diverses (notamment en filtration et centrifugation).

L'ensemble des résultats expérimentaux obtenus, au cours de notre programme de recherches, nous a permis d'établir un Tableau de récapitulation simplifié du type de conditionnement à utiliser suivant la composition et la nature des boues à traiter, en nous basant sur un certain nombre de critères de base tels que :

les facteurs principaux

- le pourcentage de matières volatiles de nature organique, caractérisé par le rapport Matières volatiles/Matières sèches,
- la proportion plus ou moins grande de constituants du type protidique dans la phase volatile, caractérisée par le dosage de l'azote organique (ou mieux, le rapport de l'azote organique (en mg), rapporté au gramme de matières volatiles).
- le potentiel zêta des particules

les facteurs secondaires

les propriétés physiques du liquide interstitiel et des colloïdes en suspension, à savoir :

le caractère hydrophobe ou hydrophile, suivant la nature des colloïdes,

le pH et la conductivité ionique de la suspension, etc...

TABLEAU de RECAPITULATION SIMPLIFIE

permettant, suivant la composition chimique des suspensions, de déterminer le type de floculant à utiliser.

-:-:-:-

Type de Suspension	MV/MS	% de protéines dans les matières volatiles	Nature et type de Floculant
Suspension minérale (Particules hydrophobes).	0 %	nul	Polymères anioniques ou non ioniques
Suspension organique (Particules hydrophiles).	100 %	nul	Polyélectrolytes cationiques
Suspension hétérogène (prédominance de matières organiques).	supérieur ou égal à 50 %	nul à faible	Polymères cationiques
		moyen	Traitement combiné (polymères cationique et anionique ajoutés successivement), ou polymères cationiques.
		élevé	Traitement mixte (polymères cationique + anionique).
Suspension hétérogène à prédominance de matières minérales.	inférieur ou égal à 50 %	nul à faible	Polymères anioniques, non ioniques ou cationiques.
		moyen	Polymères cationiques
		élevé	Polymère cationique ou traitement combiné (cationique + anionique).

N.B. -

Ce tableau résumé permettra une orientation dans le choix du type de conditionnement à utiliser ; il sera valable surtout dans le cas du traitement des suspensions les plus courantes.

Il est bien évident que pour des suspensions hétérogènes très complexes, le choix du système de conditionnement s'avérera très difficile.

On devra nécessairement se baser sur divers tests de laboratoire, afin de pouvoir déterminer le mode de conditionnement qu'il convient d'utiliser pour le traitement de ces boues.

-:-:-:-:-:-

= BIBLIOGRAPHIE =

I. OUVRAGES GENERAUX

KRUYT, H.R.: Colloidal Science, Elsevier Amsterdam (1952).
PASCAL, P. : Chimie Générale, Tome IV. Masson & Cie, Paris (1952).
GIBERT, R. : Génie Chimique, Tome I. Eyrolles, Paris (1960).
MORAWETZ, H.: Macromolecules in solution. Interscience Publishers, John Wiley & Sons, New York - London.
MEMENTO TECHNIQUE de l'EAU (Degrémont, 1966).
ECKENFELDER, W. Wesley Jr.: Industrial Water Pollution Control. - McGraw-Hill Book Company, New York-London (1966).
CHAMPETIER, G.: Les macromolécules et leurs applications. - Centre de Documentation Universitaire, 5 Place de la Sorbonne, Paris (5°).
SERENSON-CAMPBELL : Preparative methods of Polymer chemistry. Interscience Publishers Inc., New York.
ALLEN : Techniques of polymer characterization. London, Butterworth's Scientific Publications (1959).
D'ALELIO, G.F.: Fundamental principles of Polymérization. John Wiley & Sons Inc., New York.

II. Articles concernant le POTENTIEL ZETA et la FLOCULATION.

1. SMOLUCHOWSKI : Phys. Z., 17, 557 (1926).
Z. Phys. Chem., 92, 129 (1928).
2. LINDER-PICTON : J. Chem. Soc. (London), 61, 148 (1892).
3. HELMHOLTZ : Ann. Physik, Wiedemann, 7, 337 (1879).
4. SCHULTZE : J. Prakt. Chem., 25 (2), 431 (1822).
5. GOUY : J. Phys., 9 (4), 457 (1910).
Ann. Phys., 7 (9), 129 (1917).
6. HARDY : Proc. Roy. Soc. (London), 66, 110 (1900).
7. RIDDICK : J. American Water Works Assoc. (J.A.W.W.A.), 53, 1007 (1961).
8. BLACK : J.A.W.W.A. Nov. 1958, Déc. 1959, Avril 1969, Juin 1961.
9. COHEN-ROURKE : J.A.W.W.A., 50, 463 (Avril 1958).
10. BEAN, CAMPBELL, & ANSPACK : Water Works and Wastes Engineering, 2, 11, 47 (1965).
11. LINDSTEIN-SCHMITT : Water Works & Wastes Engineering, 2, 9, 96 (1965).
12. BLACK-BIRKNER-MORGAN : J.A.W.W.A., 57, 1547 (Décembre 1965).
13. SENNETT-OLIVIER : Ind. Eng. Chem., 57, N° 8, 32-50 (AoOt 1965).
14. PRESSMAN : J.A.W.W.A., 59, 2, 169-182 (Février 1967).
15. HUDSON : J.A.W.W.A., 57, 7, 885-892 (Juillet 1965).
16. HAHN, H.: Extrait "Vom Wasser", vol. 33 (1966), 172-192.
17. BLACK-CHING LIN CHEN : J.A.W.W.A., 57, 3, 354-362 (Mars 1965).
18. WILLIAMS : J.A.W.W.A., 57, 6, 801-810 (Juin 1965).
19. BERNHARDT : "Vom Wasser", vol. 32 (1965), 193-225.
20. HANNAH-COHEN-ROBECK : J.A.W.W.A., 59, 9, 1149-1163 (Septembre 1967).
21. BRAMER-NOACK : Purdue University, 5-6-7 Mai 1964, partie II, pp. 977-985 (Proceedings of the 19th Industrial Waste Conference).
22. CARMAN : Trans. Faraday Soc., 36, 964 (1940).
23. ILER : Colloid Chemistry of Silica and Silicate. Cornell University Press, Ithaca, N.Y. (1965).
24. FUERSTENAU : Streaming potential studies on quartz. (Sc. D. Thesis, MIT 1953).
25. CASES J.M : Les phénomènes physico-chimiques à l'interface. Application au procédé de flottation, Thèse (Université des Sciences de NANCY, Novembre 1967).

III. Articles concernant la FLOCULATION et les POLYELECTROLYTES.

26. LaMER-SMELLIE-LEE : J. Colloid Science, 12, 230 (1957).
J. Phys. Chem., 58, 583 (1954).
27. LaMER-SMELLIE : J. Colloid Science, 11, 710-719 (1956) ; 13, 589 (1958).
28. HEALY, T.W. : F. Colloid Science , 16, 609 (1961).
29. HEALY & LaMER : J. Phys. Chem., 66, 1835 (1962).
30. MATHESON-McKENZIE : Coal Age (Décembre 1962).
31. SMELLIE, R.H., & LaMER, W.K.: J. Colloid Science, 11, 720 (1956).
32. OLIVER, R.H.: Trans. A.I.M.E., 220, 434 (1961).
33. HEALY, T.W., & LaMER, V.K.: J. Colloid Science, 19 (Janvier 1964).
34. McCARTY & OLSON : Trans. A.I.M.E., 214, 61 (1959).
35. GEER-JACOBSON-YANCY : Trans. A.I.M.E., 214, 715-719 (Juillet 1959).
36. PERKEL & ULLMANN : J. Polymer Science, 54, 123 (1961).
37. FONTANA-THOMAS : J. Phys. Chem., 65, 480 (1961).
38. KANE, LaMER & LINFORD : Journ. Amer. Chem. Soc., 86, N° 17, 3450-3453.
39. MICHAELS : Ind. Eng. Chem., 40, 7, 1485-1490 (Juillet 1954).
40. BURKE-DAJANI : Purdue Univ. Engng. Ext., partie I, N° 121, 303-323 (1966).
41. BIRKNER-MORGAN : J.A.W.W.A., 60, 2, 175-191 (Février 1968).
42. CONLEY-EVERS : J.A.W.W.A., 60, 2, 165-174 (Février 1968).

IV. Articles concernant les mécanismes d'ADSORPTION.

43. JANKOVICS : Ph. D. Dissert., Columbia University, New York (1961).
44. PETERSON & KWEI : J. Phys. Chem., 65, 1330 (1961).
45. FRENCH, R.O.: J. Phys. Chem., 58, 805 (1954).
46. HELLER & PUGH : J. Polymer Science, 47, 203 (1960).
J. Chem. Phys. Soc., 24, 1107 (1956).
47. HOBDEN & JELLINEK : J. Polymer Science, 11, 365 (1953).
48. GOTTLIEB : J. Phys. Chem., 64, 427 (1960).
49. SIMHA & FRISCH : J. Phys. Chem., 58, 507 (1954).
50. SIMHA, FRISCH & EIRICH : J. Phys. Chem., 57, 584 (1953).
51. BEINFORD, J.S. & GESSLER : J. Phys. Chem., 63, 1376 (1959).
52. SILBERBERG : J. Phys. Chem., 66, 1872 (1961).
53. ELLERSTEIN & ULIMAN : J. Polymer Science, 55, 123 (1961).
54. MICHAELS & MORELOS : Ind. Eng. Chem., 47, 1801 (1955).
55. HEALY & LaMER : J. Colloid Science, 19, 323-332 (1964).

V. Articles concernant la TURBIDITE - VOLUME de SEDIMENTATION

56. OTTEWILL & RASTOGI : Trans. Faraday Soc., 56, 856 (1960).
57. HELLER & PUGH : J. Chem. Soc., 24, 1107 (1956).
58. REICH & VOLD, R.D.: J. Phys. Chem., 63, 1497 (1959).

VI. Articles concernant la DECANTATION

59. SHANNON & TORY : Ind. Eng. Chem., 47, 18-25 (Février 1965).
60. SHANNON, HAAS, STROUPE & TORY : Ind. Eng. Chem. Fund., 2, 203 (1963), et 3, 250 (1964).
61. LINKE, W.F., & BOTH, R.B.: Trans. A.I.M.E., 217, 364-371 (1960).
62. WADSWORTH & CUTLER : J. Metals (1956), 1092-1095.
63. RUEHRWEIN & WARD, D.W.: Soil Science, 73, 485-492 (1952).
64. COE, H.J., & CLEVENGER, G.H.: Trans. A.I.M.E., 55, 356 (1916).
65. KYNCH, G.J.: Trans. Faraday Soc., 48, 166 (1952).
66. RICHARDSON, J.F., & ZAKI, W.N.: Trans. Inst. Chem. Engrs., 32, 35 (1954), et 39, 348 (1961).
67. EDELINE, F.: Bulletin du CEBEDEAU, 1959/III, 142-143.
68. TALMAGE & FITCH : Ind. Eng. Chem., 47, 38-41 (1953).
69. MICHAELS & BOLGER : Ind. Eng. Chem. Fund., 1, 24-32 (1962).
70. ROBINS : Trans. Inst. Chem. Engrs. (G.B.), 4, 158-163 (1964).
71. MASSET : Ind. Eng. Chem., 34, 116, 489 (1958).
72. SMELLIE & LaMER : J. Colloid Science, 11, 720 (1956).
73. HENRY, BRAMER, RICHARD & HOAK : Ind. Eng. Chem., Process Design Develop., 1, 185 (1962).

VII. Articles concernant la FILTRATION

74. WILSON & COPELAND : Ind. Eng. Chem., 15, 956 (1923).
75. THOMPSON, J.T.: Proc. Assoc. of Managers of Sewage Disposal Works, p. 25 (1925).
76. GENTER, A.L.: Sewage Works Journ., 6, 689 (1934).
77. THOMPSON & PROCTOR : Journ. Inst. Sew. Purif., Part I, 108 (1938).
78. WISHART, JEPSON & KLEIN : Journ. Inst. Sew. Purf., Part I, 110 (1949).
79. HATSCHEK, E.: J. Soc. Chem. Ind. (G.B.), 27, 538 (1908).
80. RUTH & MONTILLON : Ind. Eng. Chem., 25, 76 et 153 (1933).
81. CARMAN, P.C.: J. Soc. Chem. Ind. (G.B.), 52, 280 T (1933).
82. CARMAN, P.C.: ibid., 53, 159 T et 301 T (1934).
83. COACKLEY : J. Inst. Sew. Purf., Part I, 59 (1955).
84. GRACE, H.P.: Chem. Eng. Prog., 49, 303, 367, 427 (1953).
85. RUTH, B.F.: Part III. Ind. Eng. Chem., 27, 708 (1935), et 38, 564 (1946).
86. WALKER, W.M., LEWIS, W.K. & McADAMS : 3rd Edition, McGraw-Hill Book Co., New York (1937).
87. POOLE & DOYLE : Her Majesty's Stationery Office, London (1966).
88. HARPER : Health Engrs. J., 59, 119 (1960).
89. SWANWICK & DAVIDSON : Water & Wastes Treatm. J., 8, 381 (1961).
90. GALE & BASKERVILLE : Chem. and Ind.,(1967), 355.
91. GALE, R.S., BASKERVILLE, R.C., & SWANWICK : Paper presented to Institute of Water Pollution Control (31 Mars 1967).
92. THOMAS, C.M.: Filtrn. & Separn., 1, 84 (1964).
93. NIEMITZ & FUSS : Gas- u. Wasserfach, 106, 28, 778-783 (16 Juillet 1965).
94. MÖLLER, U.: Industrieabwässer, pp. 14-20 (Mai 1963).
95. TRUBNICK & MUELLER : Communication présentée à la 2me Conférence sur le Traitement des Eaux Résiduaires, Manhattan College, 26 Avril 1957.
96. KERN, K.: Floculants in Filtration. "Filtration", pp. 327-328 (Nov.-Déc. 1964).

VIII. Articles concernant la RHEOLOGIE

EIRICH, F.: Rheology. Academic Press, 1960, Vol. 3, p. 83.

FUESS, R.M., & STRAUSS, U.P.: Electrostatic interaction of polyélectrolytes and simple electrolytes. Journ. Polymer Science, 3, 602 (1948).

SILBERBERG : The adsorption of flexible macromolecules. J. Phys. Chem., 66, N° 10, 1872 (1962).

IX. Articles concernant la CENTRIFUGATION.

FRAMTON : Chem. and Proc. Eng. (AoOt 1963).

SKOLOV : Chem. Eng. Prog., 44, 105 (1948).

STREANDER, P.B.: Water Works & Sewerage, 83, 112 (1936).

WHITE, W.F., & BURNS, T.E.: Water & Sewage Works, 109, 384-386 (1962).

JENKS, J.H.: Wastes Engng., 29, 360-361 (1958).

BRADNEY, L., & BRAGSTAD, R.E.: Sewage & Industrial Wastes, 27, N° 4 (Avril 1955).

WHITE : Water & Sewage Works, 106, N° 12, 515-517 (Décembre 1959).

BLOSSER, R.O.: Engng. Bull. Purdue Univ., Proc. 15th Waste Conference, 515-527 (Mai 1960).

BLOSSER, R.O., & CARON, A.L.: Engng. Bull. Purdue Univ., Proc. 20th Waste Conference, 450-456 (Juillet 1965).

ETTELT, G.A., & KENNEDY, T.J.: J.W.P.C.F., 38, N° 2, 248-257 (Février 1966).

ORRIS, E., ALBERTSON & GUIDI, E.J.: Water & Sewage Works, 114, Réf. Number, 133 R - 142 R (Novembre 1967).

COLIN, F. : Contribution à l'étude des phénomènes de floculation - Application au traitement des boues résiduaires. - Thèse Faculté des Sciences, Université de Nancy (Octobre 1966).

DEUXIEME THESE

Propositions données par la Faculté

"TRAITEMENT TERTIAIRE d'EPURATION des EAUX RESIDUAIRES URBAINES
UTILISATION de METHODES PHYSICO-CHIMIQUES d'AVANT-GARDE"

Vu, Approuvé et Permis d'imprimer
Nancy, le 26 Avril 1969
Le Doyen de la Faculté des Sciences

J. AUBRY